N° d'ordre

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

François SCHUÉ
Ingénieur E. N. S. C. S.

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE DE LA POLYMÉRISATION DU DIMETHYL - 2, 3 BUTADIÈNE-1, 3 ET DU PENTADIÈNE-1, 3 EN PRÉSENCE DE LITHIUM MÉTALLIQUE

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 25 Février 1967 devant la Commission d'Examen :

MM.	A. MAILLARD	Président
	H. BENOIT	Examinateur
	C. WIPPLER	»
	C. ORTLIEB	»

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552706_0018

N° d'ordre

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

François SCHUÉ
Ingénieur E. N. S. C. S.

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE DE LA POLYMÉRISATION DU DIMETHYL - 2, 3 BUTADIÈNE-1, 3 ET DU PENTADIÈNE-1, 3 EN PRÉSENCE DE LITHIUM MÉTALLIQUE

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 25 Février 1967 devant la Commission d'Examen :

MM.	A. MAILLARD	Président
	H. BENOIT	Examinateur
	C. WIPPLER	»
	C. ORTLIEB	»

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

ERSITE DE STRASBOURG
CULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN

Doyens Honoraires : A. DANJON, A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, G. MILLOT

Professeurs Honoraires : P. de BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, A. DANJON, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, H. GAULT, Mle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, H. OLLIVIER, Ch. SADRON, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.

Maître de Conférences Honoraires : R. WEIL

Professeurs :

H.J. MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
A. ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H. FORESTIER	T.	Chimie générale
J. ROTHE	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A. MAILLARD	T.	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L. SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides
J. BYE	T.	Chimie physique
R. LOMBARD	T.	Chimie organique
Mle M. PEREY	T.	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	T.	Biologie générale
H. BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER	T.	Physique générale et Physique corpusculaire
G. MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER	T.	Chimie minérale
Mle. A. GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S. NIKITINE	T.	Physique generale
F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B. WURTZ	T.T.P.	Chimie biologique
J. BRENET	T.	Electrochimie
G. OURISSON	T.T.P.	Chimie
Cl. LEVI	T.T.P.	Biologie générale
A. COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF	T.	Physique générale
J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG	T.	Physique
J.P. LONCHAMP	T.T.P.	Physique
A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie physique

R. ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A. ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L. HIRTH	T.	Microbiologie
A. SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J. COGNE	T.T.P.	Géologie
A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	T.T.P.	Physique
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL	T.	Chimie biologique
J. PARROD	T.T.P.	Chimie
R. WEY	T.T.P.	Chimie
Mme. D. MAGNAC	T.T.P.	Physique
M. DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P. ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D. BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la physique
M. ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
E. DANIEL	T.	Physique expérimentale
P. CHEVALIER	P.S.C.	Physique
J. GREMILLARD	T.T.P.	Mathématiques
P. CARTIER	T.	Mathématiques M.P.C.
G. REEB	T.	Topologie
F. NORGUET	T.	Analyse supérieure
R. CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J. WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme. M. BRINI	P.S.C.	Chimie
G. PERNY	P.S.C.	Physique
R. BARO	P.S.C.	Physique
H. DURANTON	P.S.C.	Botanique
R. WEISS	P.S.C.	Chimie
P. FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J. LERAY	P.S.C.	Physique
J.P. SCHWING	P.S.C.	Chimie
M. SIESKIND	P.S.C.	Physique
G. MONSONEGO	P.S.C.	Physique mathématique
P. GABRIEL	P.S.C.	Mathématiques
C. WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymères Industriels
P.A. MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G. WEILL	P.S.C.	Physique
J.M. BLOCH	T.	Chimie

Professeur associé

S.R. DE GROOT	Physique nucléaire

Maîtres de Conférences

H. DANAN	Physique
A. CLAUSS	Chimie propédeutique
Mme. WINTER Chr.	Physique

A ma femme

A la mémoire de mon père

A ma mère

A Monsieur Alfred MAILLARD

A Monsieur Antonin DELUZARCHE

A Monsieur Claude ORTLIEB

Hommages respectueux et

reconnaissants

Je tiens également à remercier Madame M. BRINI, Professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg, pour les discussions fructueuses qu'elle a bien voulu m'accorder.

Dans mes remerciements, je n'aurai garde d'oublier Messieurs F. ASSIOMA, J.P. DOLE-ROBBE, A. HINSCHBERGER et Th. WOLFF dont l'aide et le dévouement m'ont été si utiles.

Enfin j'exprime mes remerciements à tous les membres du Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg, de l'Institut de Chimie de Strasbourg et de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse qui, à divers titres, m'ont aidé à réaliser ce travail.

Une partie de cette étude a été effectuée grâce au soutien du fond de développement de la "Recherche Scientifique et Technique", dans le cadre d'un travail concerté "Chimie macromoléculaire élastomères" sous la direction du Professeur Ch. SADRON.

PARTIE THEORIQUE

INTRODUCTION - HISTORIQUE

Bien que l'on sache depuis longtemps que les métaux alcalins polymérisent les diènes conjugués (1,2,3), ce n'est que récemment que le caractère stéréospécifique de la polymérisation a été étudié (4).

L'observation la plus importante faite dans ce domaine, est que, contrairement aux autres métaux alcalins, qui donnent toujours du polymère à structure 1,4-trans et 3,4 prédominantes (5,6,7,8,9,10), le lithium métallique initie la polymérisation de l'isoprène en milieu non polaire, pour donner un polyisoprène 1,4-cis comparable au caoutchouc naturel (9,11,12,13).

L'on a également constaté que la présence, pendant cette polymérisation, de solvants polaires, tels que les éthers, même en concentrations faibles, modifie totalement la structure du polymère (14,15).

Le fait que les microstructures des polyisoprènes obtenus dans un même solvant, en présence de lithium métallique ou en présence d'un se ses dérivés organiques, soient identiques, signifie que la polymérisation provoquée par les dispersions de lithium métallique procède par la formation intermédiaire d'organo-métalliques (9,14).

ZIEGLER et ses collaborateurs (82 à 85) ont montré que la réaction du lithium avec l'isoprène donne le dérivé dilithien correspondant.

$$CH_2 = CH - \overset{CH_3}{\overset{|}{C}} = CH_2 + 2Li \longrightarrow Li\,CH_2 - CH = \overset{CH_3}{\overset{|}{C}} - CH_2\,Li$$

Ce serait donc ce dérivé dilithien qui initierait la polymérisation de l'isoprène.

PATAT et SINN (17), ainsi que TOBOLSKY et ROGERS (14) pensent qu'au cours de la polymérisation de l'isoprène les organolithiens formeraient des complexes d'association qui règleraient l'addition des molécules de monomère, soit à cause de la nature particulière des liaisons C-Li dans ces complexes soit à cause de l'encombrement stérique ainsi créé aux extrémités des chaînes en croissance. En d'autres termes, ces auteurs admettent que c'est la forme associée des organolithiens qui est responsable de la polymérisation.

Toutefois, les résultats obtenus par SADRON, MINOUX et leurs collaborateurs (18,19,20) semblent montrer que la polymérisation, en solvant non polaire, de l'isoprène par les organolithiens solubles, s'effectue entièrement en phase homogène par additions successives en 1,4 cis des molécules d'isoprène aux molécules d'organolithiens. Ces dernières s'associent réversiblement entre elles quand leur concentration augmente, et par suite, elles ne réagissent avec l'isoprène que lorsqu'elles ne sont pas engagées dans les complexes d'association. Ceci se traduit expérimentalement par la tendance de la vitesse de polymérisation à être constante pour les concentrations assez élevées en lithium.

Compte tenu de ces résultats, il nous a donc semblé intéressant d'étudier la polymérisation, en présence de lithium métallique, d'autres diènes conjugués tels que le diméthyl-2,3 butadiène-1,3 (DMBD) et le pentadiène-1,3 (pipérylène).

Les premières recherches concernant la polymérisation du DMBD et du pipérylène par les métaux alcalins remontent au début de ce siècle (21,22). Par la suite, des travaux beaucoup plus importants concernant la nature des dérivés organométalliques obtenus par action des métaux alcalins sur les diènes conjugués en milieu polaire, sont dûs à ZIEGLER (16).

Enfin récemment KOROTKOV et ses collaborateurs (23) ont

étudié la vitesse de polymérisation du DMBD et du pipérylène dans un solvant non polaire et en présence de butyllithium. SPASSKOVA (24) et YAKUBCHIK (25,26) se sont de plus efforcés de déterminer la structure des poly(DMBD) et polypipérylène par spectrographie infra-rouge et ozonolyse.

L'objet de la présente étude a donc été de reprendre partiellement le travail effectué sur l'isoprène et de voir si les résultats obtenus en polymérisant le DMBD et le pipérylène en présence de lithium métallique sont en accord avec ceux obtenus avec l'isoprène.

Dans une première partie nous étudierons successivement la nature des organolithiens formés, la cinétique de polymérisation en présence de lithium métallique, l'énergie d'activation de la réaction de polymérisation et la détermination des poids moléculaires des polymères. L'étude de la structure des polymères au moyen de la résonance magnétique nucléaire et de la spectrographie infra-rouge feront l'objet d'une deuxième partie. Enfin une dernière partie sera réservée à la préparation et la purification des monomères ainsi qu'à la partie expérimentale de notre travail.

Dans le texte, un simple chiffre entre parenthèses renvoie à la bibliographie, la lettre E suivie d'un chiffre, indiquant la page, renvoie à la partie expérimentale.

-=-=-=-=-=-=-

PREMIERE PARTIE

POLYMERISATION DU DMBD ET DU PIPERYLENE PAR LE LITHIUM METALLIQUE EN MILIEU NON POLAIRE

A - Introduction

Dans ses travaux sur la polymérisation des diènes conjugués par les métaux alcalins, ZIEGLER s'était efforcé de montrer comment la polymérisation se faisait par additions successives du monomère à des composés organoalcalins formés par action du métal sur le monomère. Il avait ainsi mis en évidence la présence d'organolithiens difonctionnels au cours de la polymérisation dans l'éther éthylique du DMBD par le lithium métallique (16).

De même MINOUX (20), lors de l'étude de la polymérisation stéréospécifique, dans le benzène, de l'isoprène par le lithium métallique, avait montré, de façon incontestable, la formation d'organolithiens difonctionnels solubles. De plus il a observé, en suivant la réaction dilatométriquement, que la vitesse de polymérisation varie peu pour des quantités importantes de lithium et a admis la formation de composés organolithiens solubles, qui ne sont actifs que lorsqu'ils ne sont pas engagés dans des complexes d'association.

Dans le cas de la polymérisation du butadiène par le lithium en solvant non polaire, ORTLIEB (48) a lui aussi mis en évidence la formation d'organolithiens intermadiaires, en suivant la réaction dilatométriquement (45,46).

ERSITE DE STRASBOURG
CULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN

Doyens Honoraires : A. DANJON, A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, G. MILLOT

Professeurs Honoraires : P. de BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, A. DANJON, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, R. GAULT, Mle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, H. OLLIVIER, Ch. SADRON, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.

Maître de Conférences Honoraires : R. WEIL

Professeurs :

H.J. MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
A. ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H. FORESTIER	T.	Chimie générale
J. ROTHE	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A. MAILLARD	T.	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L. SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides
J. BYE	T.	Chimie physique
R. LOMBARD	T.	Chimie organique
Mle M. PEREY	T.	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	T.	Biologie générale
H. BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER	T.	Physique générale et Physique corpusculaire
G. MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER	T.	Chimie minérale
Mle. A. GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S. NIKITINE	T.	Physique generale
F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B. WURTZ	T.T.P.	Chimie biologique
J. BRENET	T.	Electrochimie
G. OURISSON	T.T.P.	Chimie
Cl. LEVI	T.T.P.	Biologie générale
A. COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF	T.	Physique générale
J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG	T.	Physique
J.P. LONCHAMP	T.T.P.	Physique
A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie physique

I - Masse moléculaire du polymère B dans un mélange de copolymères B_1AB_2 et AB_3.

La polymérisation du DMBD et du pipérylène par le lithium métallique conduit à des chaînes de polydiène A, théoriquement actives aux deux extrémités. Mais, par la suite de la présence d'impuretés inévitables, certaines chaînes A sont complètement désactivées et d'autres deviennent monofonctionnelles. La polymérisation du styrène initiée par ces chaînes fournit donc un mélange de copolymères séquencés B_1AB_2 et AB_3.

Désignons par $f(M_1)\,dM_1$ et par $g(M_2)\,dM_2$ la fraction du nombre de molécules B_1 (respectivement B_2) dont la masse est comprise entre M et M + dM.

On a :

$$\int f(M_1)\,dM_1 = 1 \quad \text{et} \quad \int g(M_2)\,dM_2 = 1$$

Les masses moyennes en nombre de ces deux polymères sont données par :

$$m_{n_1} = \int M_1 f(M_1)\,dM_1 \qquad \text{et} \qquad m_{n_2} = \int M_2\, g(M_2)\,dM_2$$

La moyenne pondérale est donnée par les expressions :

$$m_{w_1} = \frac{\int M_1^2\, f(M_1)\,dM_1}{\int M_1\, f(M_1)\,dM_1} \qquad \text{et} \qquad m_{w_2} = \frac{\int M_2^2\, g(M_2)\,dM_2}{\int M_2\, g(M_2)\,dM_2}$$

On a donc $m_{n_1} \times m_{w_1} = \int M_1^2\, f(M_1)\,dM_1$

Cherchons à présent les masses moléculaires moyennes en nombre "u_n" et en poids "u_w" du polystyrène dans les

copolymères à trois séquences B_1 AB_2. Si M_1 et M_2 désignent les masses moléculaires des deux séquences B_1 et B_2, la fraction du nombre de molécules dont la masse est comprise entre M_1 et $M_1 + dM_1$ pour B_1 , M_2 et $M_2 + dM_2$ pour B_2 est :

$$f(M_1)\, g(M_2)\, dM_1\, dM_2$$

Les expressions qui donnent les valeurs moyennes de la masse moléculaire du polystyrène dans le copolymère B_1 AB_2 sont donc :

$$u_n = \iint (M_1 + M_2)\, f(M_1)\, g(M_2)\, dM_1\, dM_2 = m_{n_1} + m_{n_2}$$

$$u_w = \frac{\iint (M_1 + M_2)^2\, f(M_1)\, g(M_2)\, dM_1\, dM_2}{\iint (M_1 + M_2)\, f(M_1)\, g(M_2)\, dM_1\, dM_2}$$

Soit $u_w = \dfrac{m_{w_1}\, m_{n_1} + m_{w_2}\, m_{n_2} + 2\, m_{n_1}\, m_{n_2}}{m_{n_1} + m_{n_2}}$

Supposons que $m_{n_1} = m_{n_2} = m_{n_3} = m_n$

et que $m_{w_1} = m_{w_2} = m_{w_3} = m_w$

(m_{n_3} et m_{w_3} représentent les masses moléculaires moyennes en nombre et en poids du polystyrène dans les copolymères à deux séquences AB_3).

Dans ces conditions : $u_w = m_w + m_n = (1 + \beta)\, m_w$ en appelant β le rapport $\frac{m_n}{m_w}$. Ce rapport est inférieur ou égal à 1, et d'autant plus faible que les séquences B sont plus polydispersées.

Soit α la fraction pondérale de polystyrène engagé dans les copolymères à trois séquences. Dans ces conditions la masse moléculaire moyenne en poids M_w du polystyrène total s'écrit :

$$M_w = \alpha u_w + (1 - \alpha) m_w$$

Soit en remplaçant u_w par $(1 + \beta)\ m_w$

$$M_w = (1 + \alpha\beta)\ mw$$

α et β étant tous deux inférieurs à 1, le rapport des masses moléculaires M_w et m_w du polystyrène avant et après ozonolyse est inférieur à 2. Ce rapport n'est égal à 2 que si les séquences de polystyrène sont monodispersées et si toutes les chaînes ont gardé leurs deux extrémités actives.

II. - Préparation et détermination de la composition des copolymères séquencés (B 73)

Nous avons d'abord préparé des copolymères de structure connue, afin d'éprouver la méthode précédente de caractérisation des copolymères séquencés : styrène - DMBD - styrène et styrène - pipérylène - styrène. Le butyllithium a été utilisé, ici, comme initiateur. Le diène conjugué a été d'abord polymérisé puis le styrène. En suivant cet ordre, nous avons pu nous assurer que les chaînes de polystyrène obtenues dans ces conditions ne contiennent pas d'unités "monomères diéniques". En effet, la masse moléculaire du polystyrène des copolymères produits dans ces essais n'est pas modifiée par l'oxydation.

Dans les cas du DMBD et du pipérylène, nous sommes arrivés à initier la polymérisation du styrène au moyen de chaînes actives de poly(DMBD) et de polypipérylène préparées sur lithium et exemptes de ce métal. La formation d'organolithiens inter-

médiaires a donc été démontrée.

La méthode utilisée pour la détermination du polystyrène dans le copolymère séquencé est celle de SEBBAN-DANON (50). Cette méthode est basée sur la différence d'absorption de la lumière ultraviolette par deux constituants du copolymère. Les densités optiques des solutions chloroformiques des polymères à analyser étaient mesurées entre 2.500 et 3.000 Å avec un spectrophotomètre Beckmann. Nous avons utilisé la bande d'absorption du polystyrène à 2625 Å qui se trouve dans un domaine de longueurs d'onde, où n'absorbent ni le chloroforme, ni le polydiène obtenu avec le lithium.

III.- Oxydation des copolymères (E 73)

Les chaînes de polydiènes ont été coupées par l'ozone selon une méthode inspirée de celle de BARNARD (51).

IV.- Détermination des poids moléculaires du polystyrène par diffusion de la lumière, avant et eprès dégradation par l'ozone

Le benzène a été choisi comme solvant pour déterminer les masses moléculaires du polystyrène dans les copolymères par diffusion de la lumière. L'incrément d'indice $(\frac{dN}{dc})$ du polystyrène est de 0,106 alors que ceux du poly(DMBD) et du polypipérylène sont voisins de zéro. Dans ces conditions on détermine directement la masse moléculaire moyenne en poids du polystyrène (52).

V.- Interprétation des résultats

Dans le tableau I sont reportées les valeurs des poids moléculaires du polystyrène avant et après ozonolyse du copolymère.

TABLEAU I

Poids moléculaire du polystyrène avant et après ozonolyse

	Avant Ozonolyse		Après Ozonolyse			
			Durée d'ozonolyse			
	Poids mol.	% polystyrène	15 minutes		30 minutes	
			Poids mol.	% polystyrène	Poids mol.	% polystyrène
Copolymère styrène DMBD	2.000.000	90 %	1.025.000	100 %	1.000.000	100 %
Copolymère styrène pipérylène	100.000	90 %	64.000	100 %	60.000	100 %

Dans le cas du DMBD le poids moléculaire du polystyrène diminue de moitié. L'organolithien formé lors de la polymérisation du DMBD par le lithium métallique est donc difonctionnel. Pour essayer d'expliquer son mécanisme de formation, on peut reprendre l'hypothèse de TOBOLSKY (53,54) suivant laquelle le lithium agirait par échange d'électrons. L'étape d'initiation comprendrait donc le transfert d'un électron du lithium sur le monomère pour donner une espèce d'ion-radical, analogue à ceux qui sont obtenus dans les polymérisations en présence de naphtalène-sodium comme initiateur et décrites par SZWARC (55).

Il se base sur le fait que, dans le cas de la copolymérisation du méthacrylate de méthyle et du styrène, initiée par le lithium métallique, il obtient un copolymère contenant d'appréciables quantités de styrène alors qu'au contraire le buthyllithium ou le sodium ou potassium métallique, initiateurs à caractère anionique certain, ne donnent que du polyméthacrylate de méthyle.

Nous pouvons donc écrire :

$$Li + \mathcal{M} \longrightarrow Li^{+-}\mathcal{M}\cdot$$

Le dilithien mis en évidence pourrait donc être dû soit à la dimérisation instantanée de cet ion-radical :

$$Li^{+-}\mathcal{M}\cdot + \cdot\mathcal{M}^{-+}Li \longrightarrow Li^{+-}\mathcal{M}\mathcal{M}^{-+}Li$$

soit au transfert d'un nouvel électron du lithium sur l'ion radical :

$$Li^{+-}\mathcal{M}\cdot + Li \longrightarrow Li^{+-}\mathcal{M}^{-+}Li$$

En ce qui concerne le pipérylène, contrairement au DMBD le poids moléculaire du polystyrène ne diminue pas de moitié (100.000 à 60.000). Ceci peut s'expliquer par la présence d'impuretés (E 61) qui désactiveraient une des extrémités ou les deux extrémités de la chaîne de polypipérylène et par la polydispersité des chaînes de polystyrène.

Dans ces conditions, nous pouvons conclure à la formation d'un dilithien, lors de la polymérisation du pipérylène par le lithium métallique, et supposer le même mécanisme de formation que précédemment.

C - Cinétique de la polymérisation (47,56,72)

Les vitesses de polymérisation du DMBD et du pipérylène en présence de lithium métallique ont été déterminées à l'aide de l'appareil de cinétique décrit dans la partie expérimentale (E 68).

La détermination de la vitesse de disparition du monomère $-\frac{dM}{dt}$ à partir de mesures dilatométriques nécessite la connaissance de la variation du volume molaire inhérente à la réaction de polymérisation. Nous avons calculé la variation du volume molaire à partir des volumes spécifiques du monomère, le volume spécifique du polymère ayant été lui-même mesuré par un extrait sec fait immédiatement sur le mélange réactionnel après arrêt de la polymérisation. Nous avons trouvé les valeurs de 1,11 cm^3/g dans le cas du poly(DMBD), 1,12 cm^3/g dans le cas du polypipérylène et 1,08 cm^3/g dans le cas du polyisoprène (86).

Pour le DMBD et le pipérylène, trois séries de mesures ont été effectuées. En effet, nous avons étudié successivement la vitesse de polymérisation, en solution dans le pentane, en fonction de la concentration en lithium métallique, en fonction de la concentration en monomère et finalement en fonction de la température.

Dans le cas de l'isoprène, seule la première série de mesures a été effectuée.

I.- Etude de la vitesse de polymérisation en fonction de la concentration en lithium métallique

Les figures 1, 2 et 3 montrent les courbes obtenues. On y voit que la vitesse de polymérisation devient maximum et constante à partir d'un taux de conversion d'environ 15 % dans le cas du pipérylène et 10 % dans le cas de l'isoprène et du DMBD.

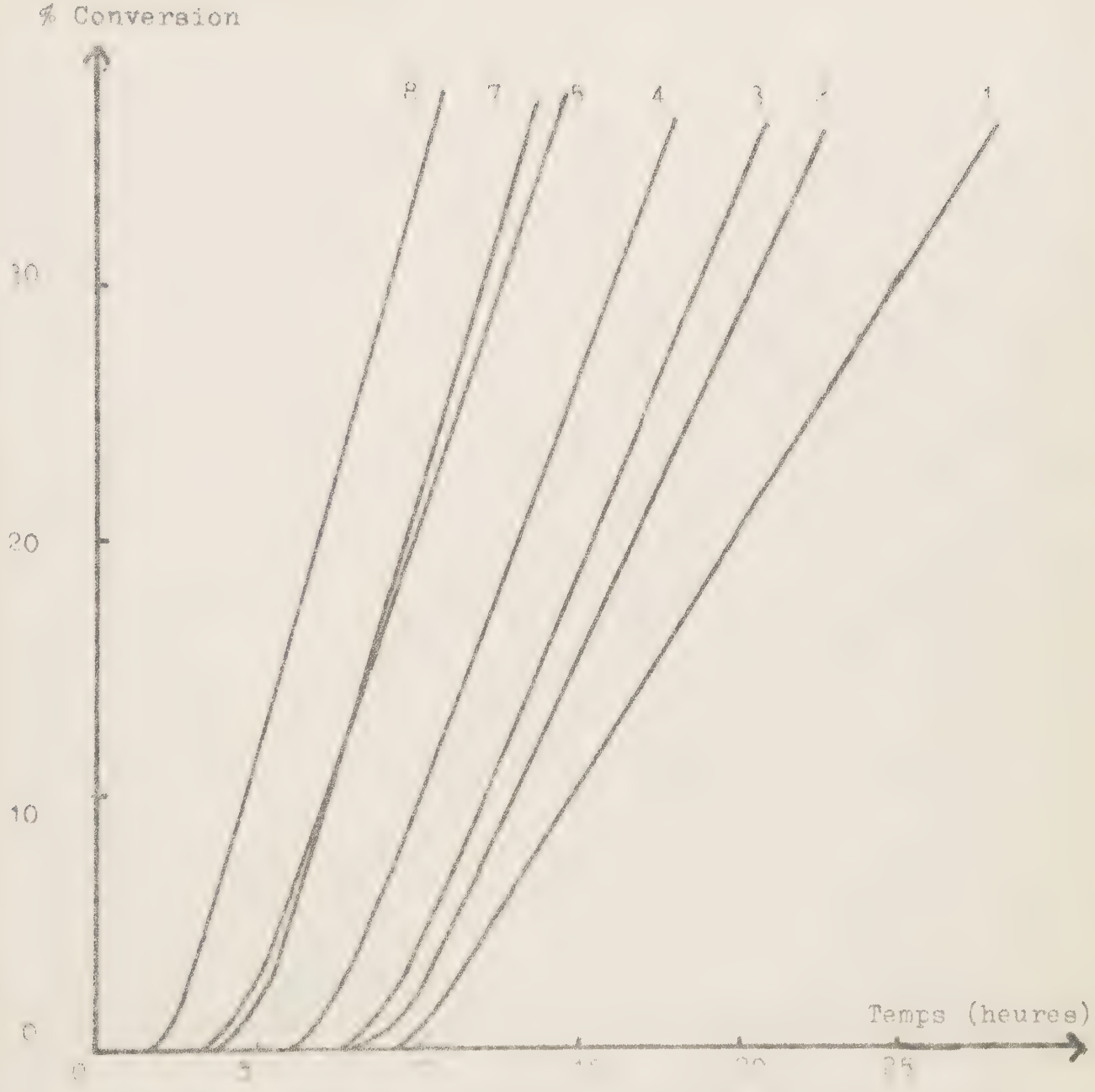


Fig. 1- Courbes de polymérisation à 30°C de l'isoprène, en solution dans le pentane, obtenues à différentes concentrations (C) en lithium, la concentration initiale en monomère restant constante et égale à 1,3 moles.l^{-1}.

C_1= 0,03 mole.l^{-1}
C_2= 0,07 "
C_3= 0,10 "
C_4= 0,14 "
C_5= 0,20 "
C_6= 0,[illegible] "
C_7= I,30 moles.l^{-1}

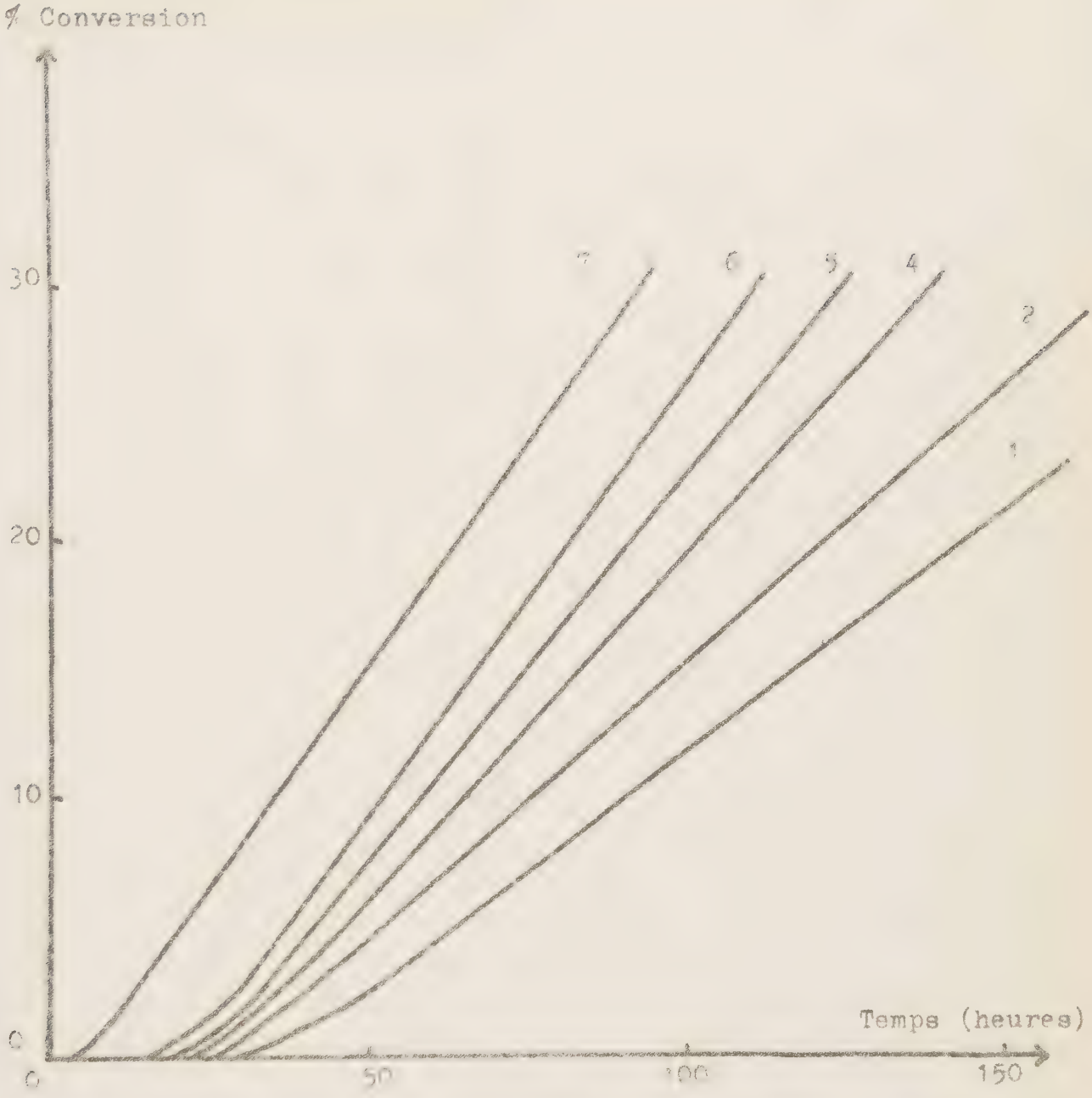
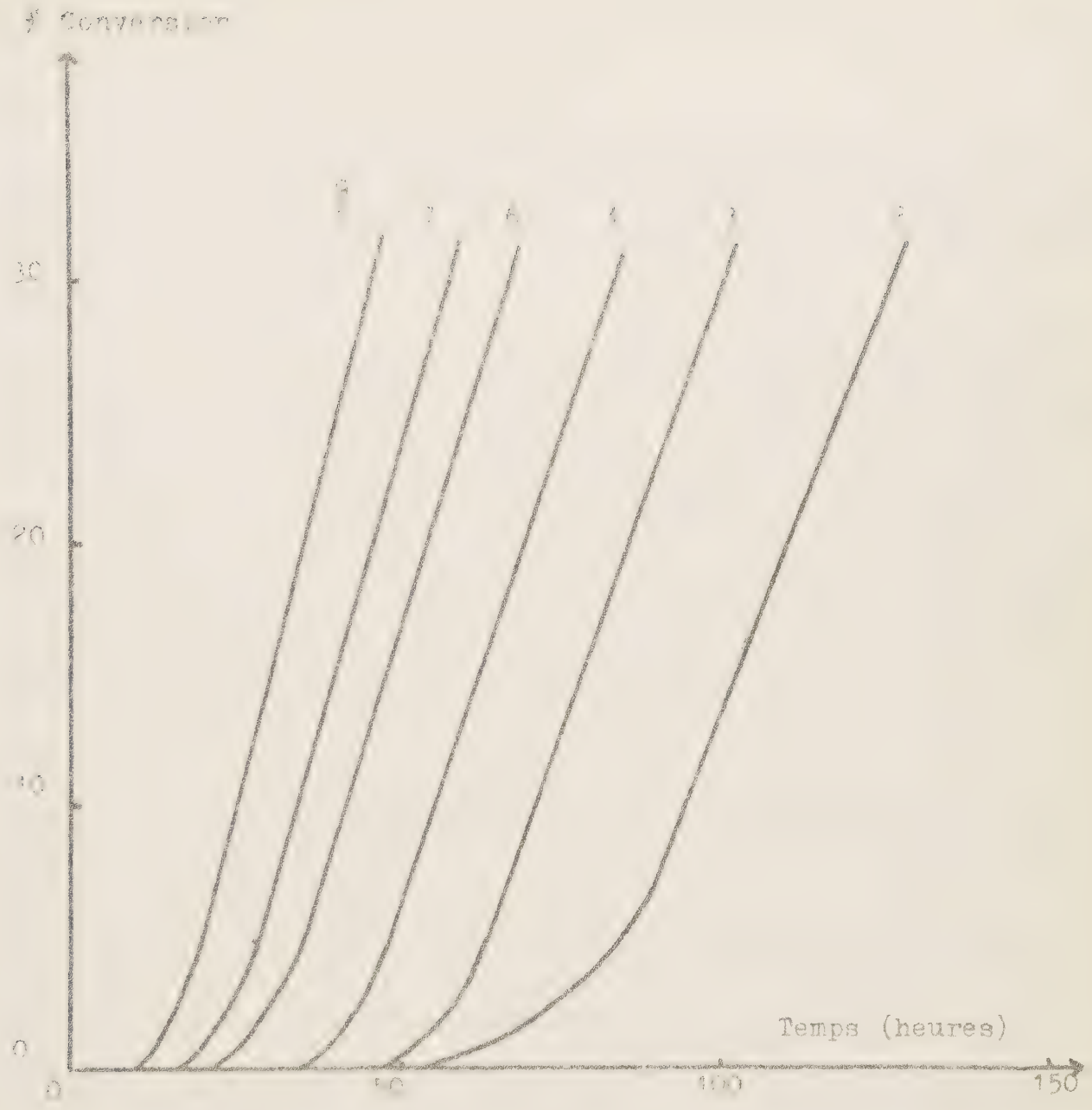


Fig.2-Courbes de polymérisation à 20°C du DMBD, en Solution dans le pentane, obtenues à différentes concentrations (C) en lithium, la concentration initiale en monomère restant constante et égale à 1,3 moles.l^{-1}.

C_1= 0,05 mole.l^{-1}
C_2= 0,11 "
C_4= 0,18 "
C_5= 0,36 "
C_6= 0,75 "
C_7= 1,52 moles.l^{-1}



ig.3-Courbes de polymérisation à 30°C du pipérylène, en solution dans le pentane, obtenues à différentes concentrations (C) en lithium, la concentration initiale en monomère restant constante et égale à 1,3 moles.l^{-1}.

C_2= 0,11 mole.l^{-1}
C_3= 0,14 "
C_4= 0,18 "
C_6= 0,35 "
C_7= 0,4 "
C_8= 0,85 "
C_9= 1,50 moles.l^{-1}

Dans toutes ces polymérisations, la période d'induction c'est-à-dire la période mesurée entre le début du laminage et le commencement de la variation de volume, correspond à la formation des centres actifs.

Pour chaque monomère, la vitesse de formation de ces centres actifs est proportionnelle à la concentration en catalyseur, ce qui explique la diminution de la période d'induction quand la concentration en lithium métallique augmente. Les périodes d'induction extrêmement grandes dans certains cas, montrent que le lithium métallique est relativement lent à passer en solution sous la forme d'organolithien. Une période d'induction lors de la polymérisation de l'isoprène par le lithium métallique a ainsi été observée par C. ORTLIEB (46).

1) Etude de la concentration en centres actifs

Désignons par :

C : la concentration en dilithiens actifs à l'instant t.

M : la concentration en monomère à l'instant t.

et k_p : la constante de la vitesse de propagation pour chaque extrémité active du dilithien.

La vitesse de polymérisation peut se mettre sous la forme :

$$-\frac{dM}{dt} = 2\,k_p CM$$

d'où

$$2\,k_p C = -\frac{dM}{dt} \cdot \frac{1}{M}$$

A partir des courbes des figures 1, 2 et 3, nous avons tracé les variations de $k_p C$ en fonction du temps (fig. 4, 5 et 6).

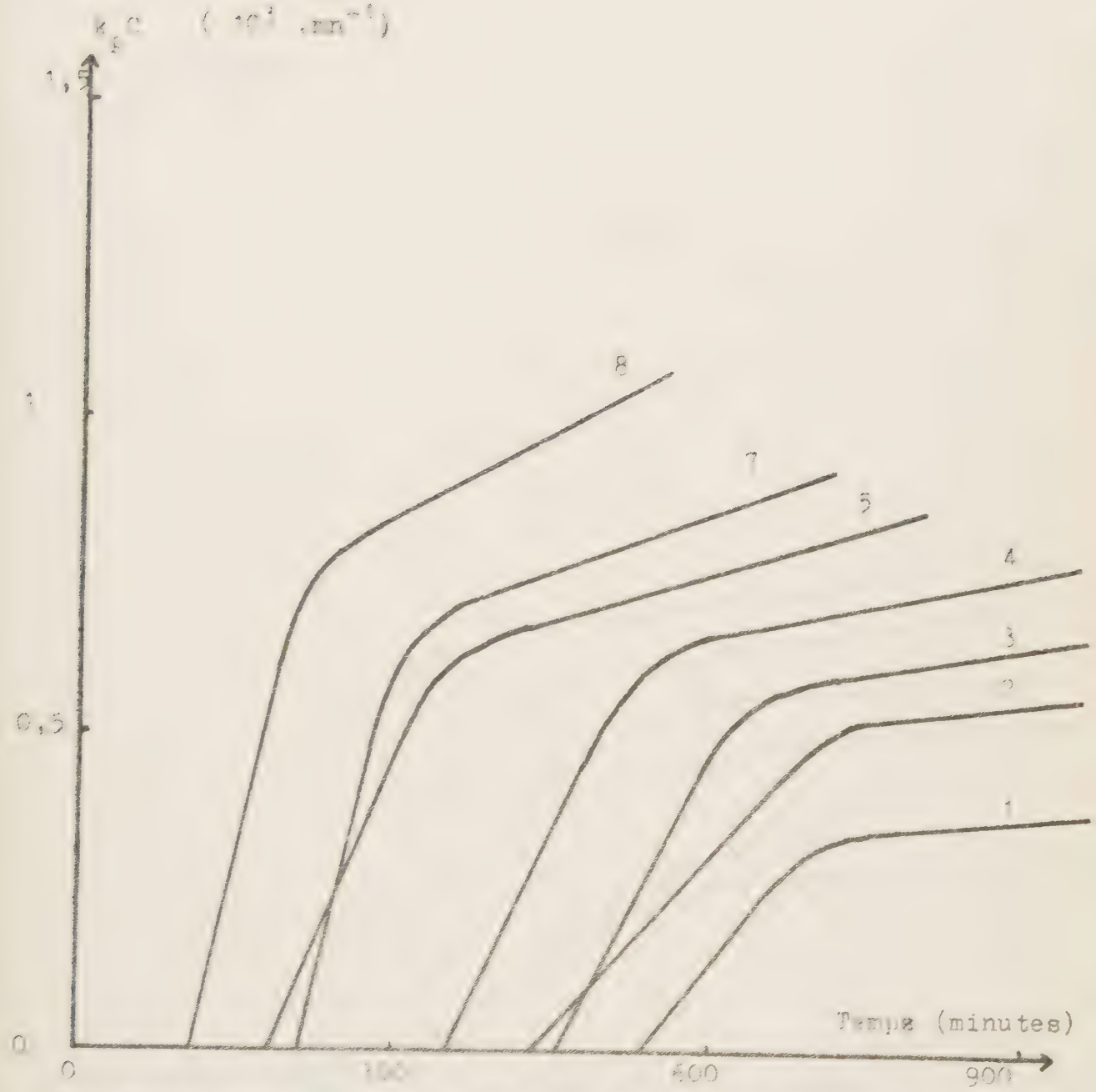


Fig.4- Concentrations en centres actifs en fonction du temps. (Isoprène)

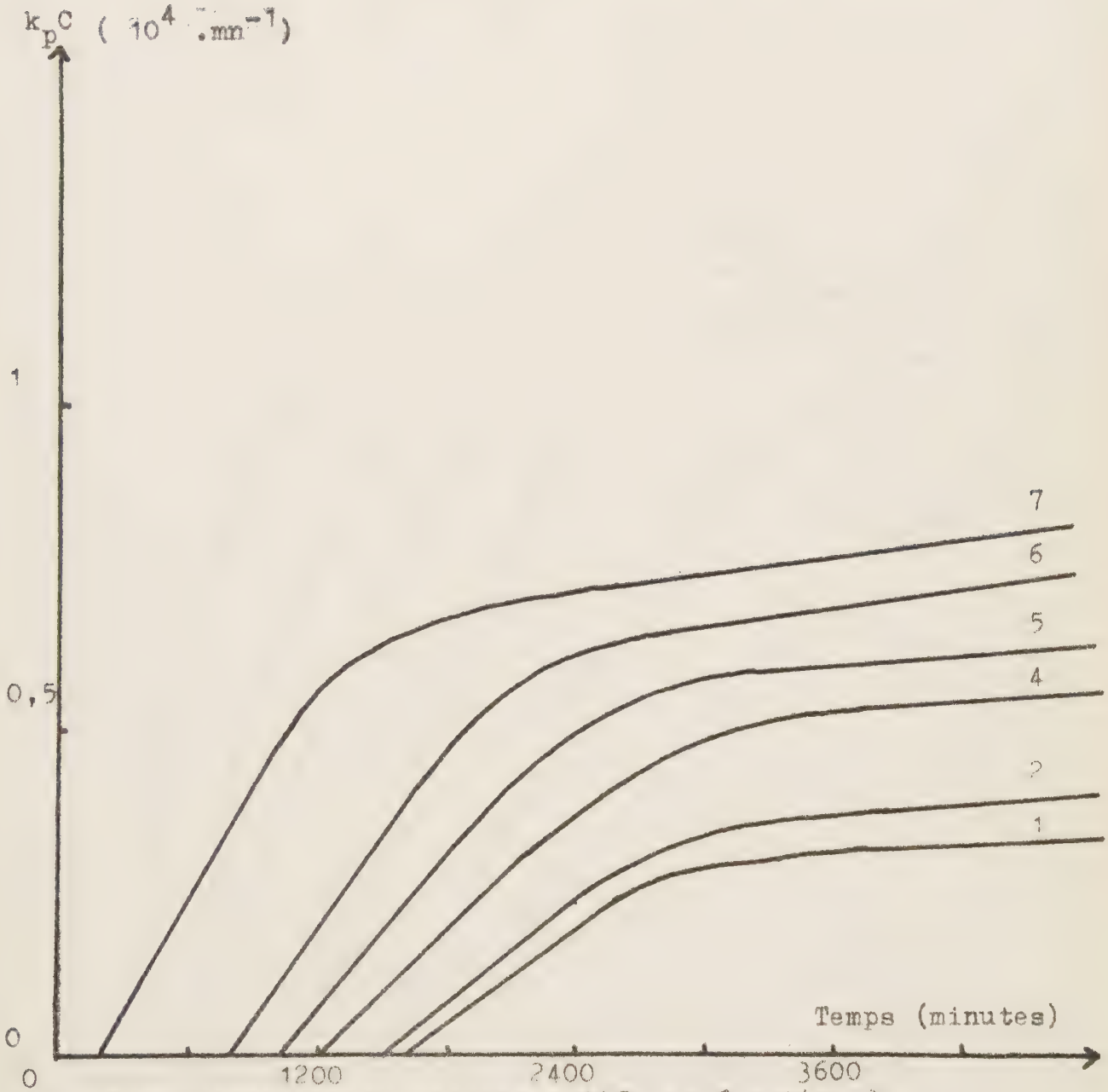


Fig.5-Concentrations en centres actifs en fonction du temps (DMBD).

Les nouvelles courbes obtenues montrent que les concentrations en centres actifs croissent assez rapidement au début pour tendre vers une limite d'autant plus élevée que la concentration en catalyseur est plus forte, à condition, cependant, de ne pas considérer des concentrations trop élevées en catalyseur.

2) Etude des vitesses maxima de polymérisation

Dans les tableaux II, III et IV et sur la figure 7, on trouvera reportées les vitesses maxima de polymérisation relatives aux courbes des figures 1, 2 et 3.

Dans le cas du DMBD, la vitesse croissant faiblement pour des concentrations en lithium allant de 0,05 à 0,3 mole.l^{-1}, atteint un palier de 0,8 mole.l^{-1} mn^{-1} pour une concentration en lithium de 0,75 mole.l^{-1}.

La vitesse limite de polymérisation de l'isoprène est environ treize fois plus grande que celle du DMBD. On pourrait penser à priori que cet écart est lié à la différence d'encombrement, due à la présence d'un deuxième groupement méthyle, des deux molécules.

Une courbe analogue est obtenue pour le pipérylène. On observe un palier de $2,2.10^{-4}$ mole.l^{-1}.mn^{-1} pour une concentration en lithium de 0,85 mole.l^{-1} (56). Le problème, ici, est beaucoup plus compliqué, car nous avons opéré avec un mélange de 70 % de trans et de 30 % de cis-pipérylène. En effet FRIEDMANN (81) a constaté, lors de l'étude de la polymérisation du pipérylène en solution dans le pentane, en présence de lithium métallique, que la forme trans réagit plus vite que la forme cis. Les vitesses de polymérisation de ces deux isomères varient sensiblement dans le rapport

$$\frac{V_{cis}}{V_{trans}} = \frac{1}{5} .$$

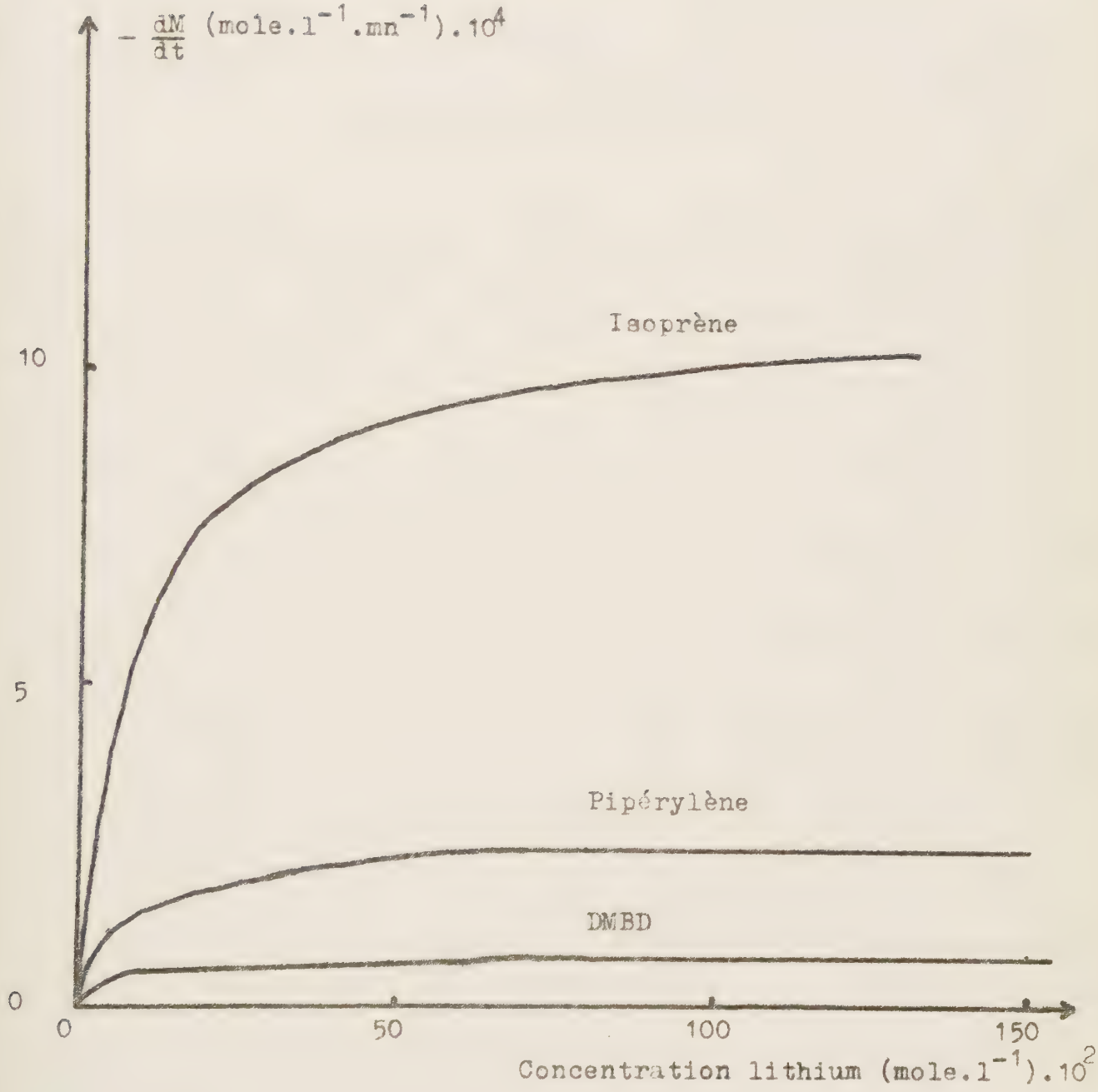


Fig. 7-Vitesse de polymérisation en fonction de la concentration en lithium.

TABLEAU II

Vitesses maxima de polymérisation à 30°C de l'isoprène, en solution dans le pentane, obtenues à différentes concentrations en lithium, la concentration initiale en monomère restant constante et égale à 1,3 moles.l^{-1}

Numéro de l'essai	Concentration lithium (moles.l^{-1})	Période d'induction (heures)	$-\frac{dM}{dt}$ = quantité d'isoprène disparue (moles.l^{-1}.mn^{-1}) x 10^4
1	0,03	8 h	3,9
2	0,07	7 h 15 mn	5,8
3	0,10	7 h 30 mn	6,4
4	0,14	5 h 40 mn	7,2
5	0,20	3 h	7,6
6	0,20	2 h 30 mn	7,4
7	0,23	3 h 30 mn	8,5
8	1,30	1 h 45 mn	10,2

TABLEAU III

Vitesses maxima de polymérisation à 30°C du DMBD, en solution dans le pentane, obtenues à différentes concentrations en lithium, la concentration initiale en monomère restant constante et égale à 1,3 moles.l^{-1}

Numéro de l'essai	Concentration lithium (moles.l^{-1})	Période d'induction (heures)	$-\frac{dM}{dt}$ = quantité de DMBD disparue (mole.l^{-1}.mn^{-1}) x 10^4
1	0,05	27 h	0,4
2	0,11	25 h	0,5
3	0,18	-	0,5
4	0,18	20 h	0,6
5	0,36	17 h	0,7
6	0,75	13 h	0,8
7	1,52	3 h	0,8

TABLEAU IV

Vitesses maxima de polymérisation à 30°C du pipérylène, en solution dans le pentane, obtenues à différentes concentrations en lithium, la concentration initiale en monomère restant constante et égale à 1,3 moles.l^{-1}.

Numéro de l'essai	Concentration lithium (moles.l^{-1})	Période d'induction (heures)	$-\frac{dM}{dt}$ = quantité de pipérylène disparue (mole.l^{-1}.mn^{-1}) x 10^4
1	0,05	70 h	1,2
2	0,11	50 h	1,6
3	0,14	46 h	1,8
4	0,18	35 h	1,9
5	0,21	20 h	1,9
6	0,25	20 h	2
7	0,4	15 h	2,1
8	0,85	10 h	2,2
9	1,50	10 h	2,2

Désignons par L_o la concentration initiale de lithium métallique, et considérons l'ordre de $-\frac{dM}{dt}$ par rapport à L_o. En vue de cette détermination, nous avons tracé les courbes $\log\left(-\frac{dM}{dt}\right)$ en fonction de $\log L_o$ (Fig. 8). Leurs pentes nous donnent les ordres cherchés.

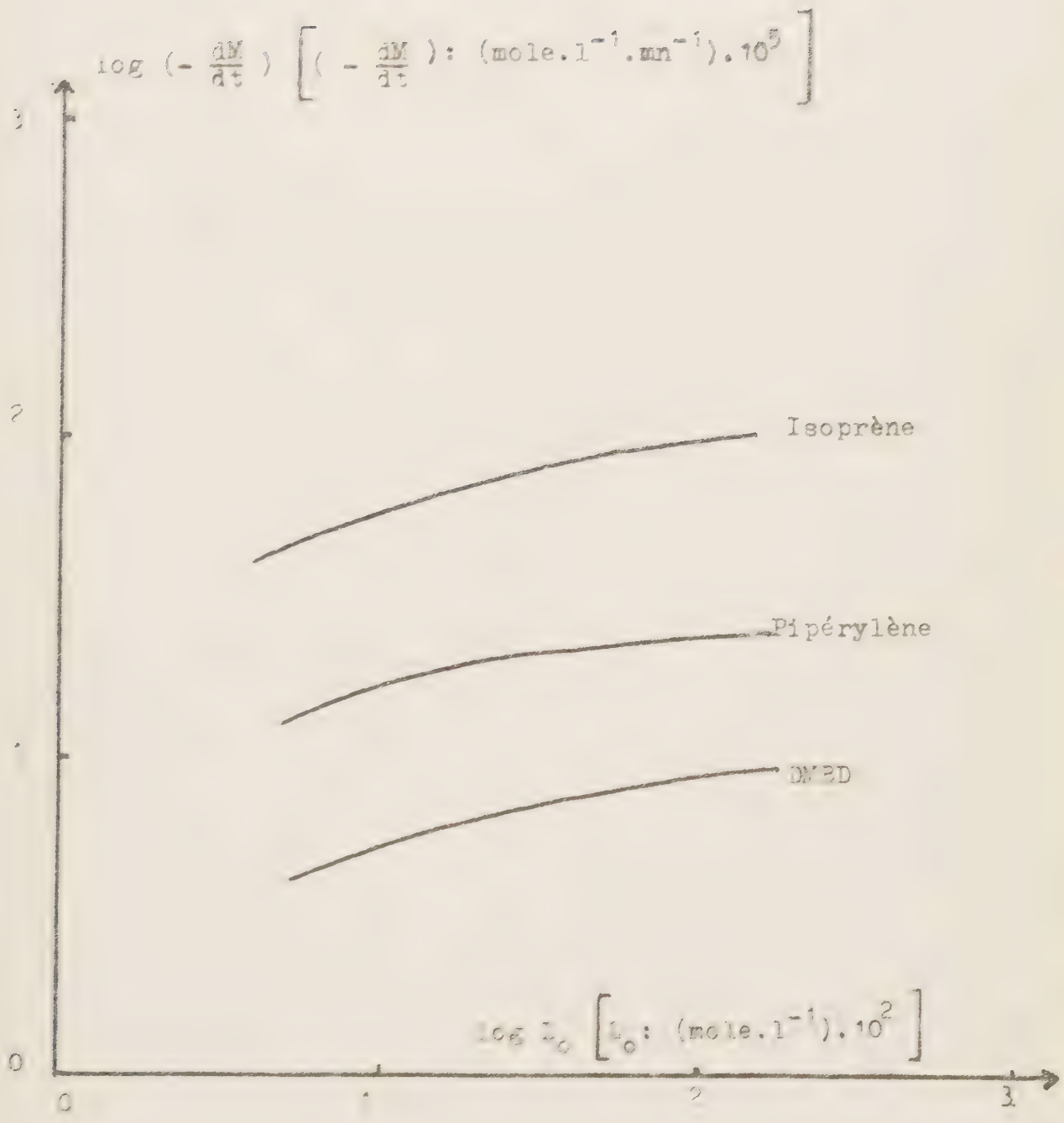
Pour de faibles concentrations en lithium (0,1 mole.l^{-1}) l'ordre est d'environ 0,5 pour les trois monomères. Pour des concentrations en lithium plus fortes (0,8 mole.l^{-1}), cet ordre tend vers 0,1 dans le cas de l'isoprène, 0,2 pour le DMBD et 0,06 pour le pipérylène.

II. - Etude de la vitesse de polymérisation en fonction de la concentration en monomère

Dans les tableaux V et VI sont donnés les résultats des vitesses maxima de polymérisation à différentes concentrations en DMBD et en pipérylène, la concentration en lithium restant constante.

La période d'induction est inversement proportionnelle à la concentration du monomère.

Si nous envisageons à présent l'ordre de $-\frac{dM}{dt}$ par rapport à M_o, nous constatons que le DMBD et le pipérylène présentent tous les deux un ordre constant et égal respectivement à 1,4 et 1 (Fig. 9).



F.g.8- Ordre de $(-\frac{dM}{dt})$ par rapport à L_o.

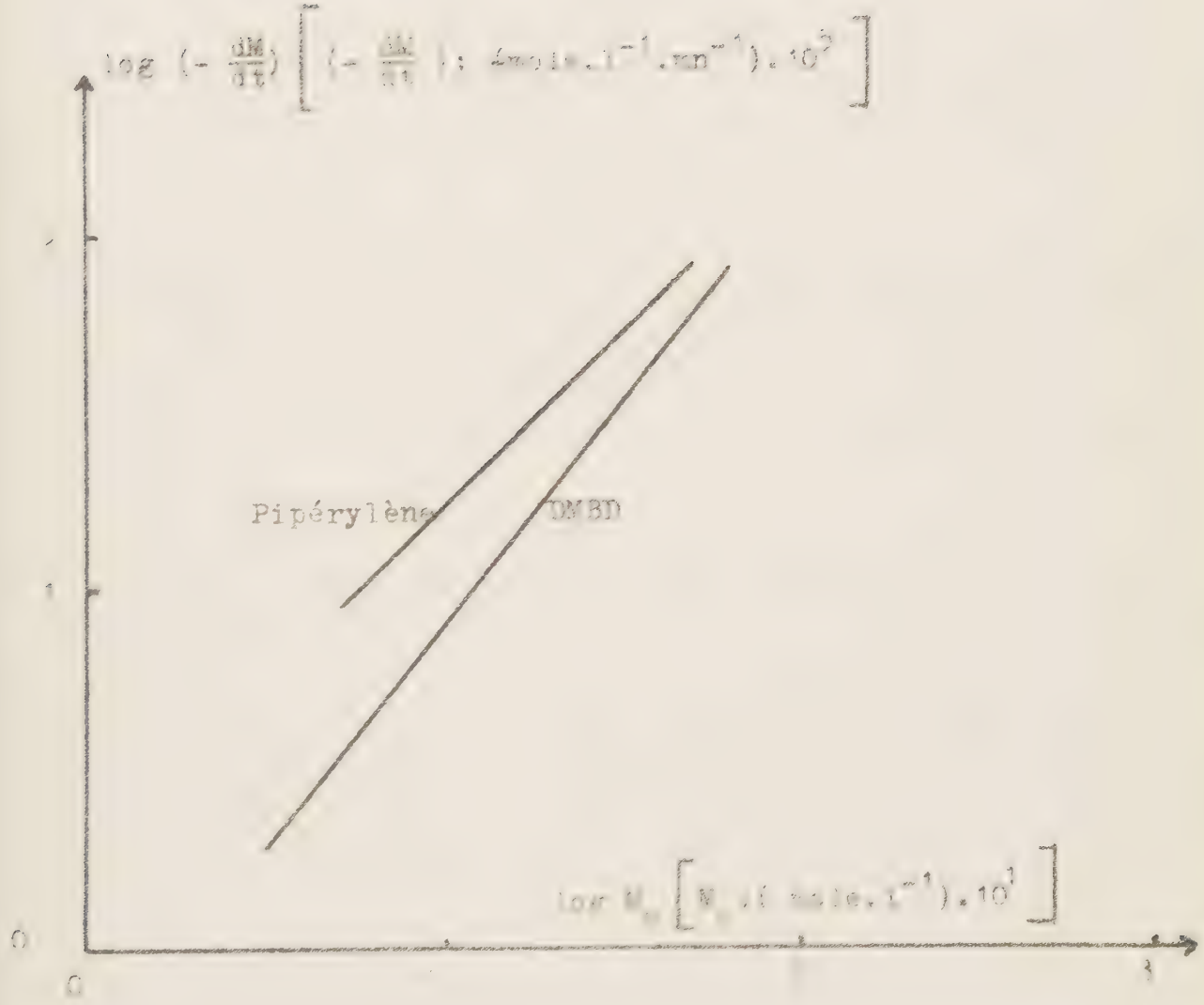


Fig.9- Ordre de ($-\frac{dM}{dt}$) par rapport à M_o.

TABLEAU V

Vitesses maxima de polymérisation à 30°C du DMBD, en solution dans le pentane, obtenues à différentes concentrations en monomère, la concentration initiale en lithium restant constante et égale à 0,18 $mole.l^{-1}$.

Concentration DMBD ($moles.l^{-1}$)	Période d'induction (heures)	$-\frac{dM}{dt}$ = quantité de DMBD disparue ($mole.l^{-1}.mn^{-1}$) x 10^4
0,36	34 h	0,2
1,28	-	0,6
2,12	6 h	2,2
3,17	2 h	3,8

TABLEAU VI

Vitesses maxima de polymérisation à 30°C du pipérylène, en solution dans le pentane, obtenues à différentes concentrations en monomère, la concentration initiale en lithium restant constante et égale à 0,85 mole.l^{-1}.

Concentration pipérylène (moles.l^{-1})	Période d'induction (heures)	$-\frac{dM}{dt}$ = quantité de pipérylène disparue (mole.l^{-1} mn^{-1}) x 10^4
0,56	40 h	1
1,45	15 h	2,6
1,97	12 h	3,4
2,51	8 h	4,2
3,02	6 h	5

III. - Etude de la vitesse de polymérisation en fonction de la température

Dans les tableaux VII et VIII sont donnés les résultats des vitesses maxima de polymérisation à différentes températures.

Nous constatons qu'une élévation a pour effet non seulement d'accélérer la vitesse de formation du polymère, mais de diminuer les périodes d'induction.

TABLEAU VII

Vitesses maxima de polymérisation du DMBD, en solution dans le pentane, obtenues à différentes températures, les concentrations initiales en monomère et en lithium restant constantes et égales respectivement à 1,66 moles.l^{-1} et 0,18 mole.l^{-1}.

Température de polymérisation	Période d'induction (heures)	$-\frac{dM}{dt}$ = quantité de DMBD disparue (mole.l^{-1}.mn^{-1}) x 10^{4}
35° C	16 h	2,1
30° C	20 h	1,4
25° C	28 h	0,8

TABLEAU VIII

Vitesses maxima de polymérisation du pipérylène en solution dans le pentane, obtenues à différentes températures, les concentrations initiales en monomère et en lithium restant constantes et égales respectivement à 1,48 moles.l^{-1} et 0,25 mole.l^{-1}.

Température de polymérisation	Période d'induction (heures)	$-\frac{dM}{dt}$ = quantité de pipérylène disparue (mole.l^{-1}.mn^{-1}) x 10^4
35° C	32 h	3
30° C	35 h	2,4
25° C	40 h	1,8

IV. - Etude théorique

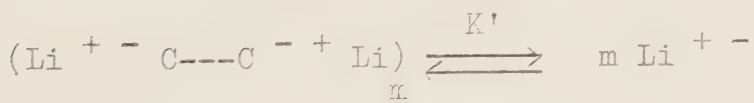
Essayons de trouver une équation vérifiant nos résultats. Il faudra tenir compte d'un assez grand nombre de facteurs tels que ; la surface du catalyseur, la vitesse de formation des organolithiens, le phénomène d'association, la vitesse de propagation.

Nous avons, dans cette étude, repris l'équation de MINOUX (58) appliquée à la polymérisation de l'isoprène par le lithium métallique.

Compte tenu des résultats obtenus précédemment, la réaction d'initiation peut s'écrire comme suit :

L'étape de propagation peut être schématisée comme suit :

Soient : M : la concentration en monomère
S : la surface du lithium (proportionnelle à son poids)
L : la concentration en dilithiens
C : la concentration en dilithiens actifs
m : le nombre de dilithiens engagés dans un même complexe d'association.



k_i : la constante de la vitesse de formation des dilithiens.

k_p : la constante de la vitesse de propagation pour chaque extrémité active du dilithien.

K' : la constante de dissociation du complexe.

La vitesse de formation des dilithiens a pour expression :

$$(I) \quad \frac{dL}{dt} = k_i \, SM$$

La consommation de monomère dans les réactions d'initiation est suffisamment faible pour que la vitesse de polymérisation puisse se mettre sous la forme :

$$(II) \quad -\frac{dM}{dt} = 2\, k_p CM$$

Appliquons la loi d'action de masse à l'équilibre d'association, il vient :

$$K' = \frac{C^m}{\frac{L - C}{m}}$$

En supposant que l'association soit forte, nous pouvons négliger C devant L, et la loi d'action de masse s'écrira donc :

$$K' = \frac{C^m}{\frac{L}{m}} = C^m \times \frac{m}{L}$$

d'où : $$(III) \quad C = \left(K' . \frac{L}{m} \right)^{1/m}$$

En introduisant la valeur de C dans l'équation (II), nous obtenons :

$$(IV) \quad -\frac{dM}{dt} = 2\, k_p M \left(\frac{K'L}{m} \right)^{1/m}$$

Le rapport des équations (I) et (II) conduit à une équation différentielle dont l'intégration donne :

$$(V) \quad M_o - M = \frac{2k_p}{K_i S} \times \frac{m}{(m+1)} \left(\frac{K'}{m} \right)^{1/m} L^{\frac{m+1}{m}}$$

La valeur maximum P de la vitesse de polymérisation $- \frac{dM}{dt}$ est atteinte quand sa dérivée $- \frac{d^2M}{dt^2}$ est nulle.

En partant de l'équation (II) nous obtenons :

$$- \frac{d^2M}{dt^2} = 2k_p \left(C \frac{dM}{dt} + M \frac{dC}{dt} \right) = 0$$

En remplaçant $\frac{dM}{dt}$ et $\frac{dC}{dt}$ par leurs expressions données par (III) et (IV), nous obtenons :

$$- \frac{d^2M}{dt^2} = 2k_p \left(\frac{K'}{m}\right)^{1/m} L^{1/m} M \left[- 2k_p \left(\frac{K'}{m} \right)^{1/m} L^{1/m} + M. \frac{1}{m} L^{-1} k_i S \right] = 0$$

d'où :

$$(VI) \quad M. \frac{1}{m} . L^{-1} k_i S = 2 k_p \left(\frac{K'}{m} \right)^{1/m} L^{1/m}$$

En combinant (V) et (VI), nous obtenons :

$$(VII) \quad M = \left(\frac{m+1}{m+2} \right) M_o$$

En combinant (V) et (VII), $L^{1/m}$ aura pour expression :

$$(VIII) \quad L^{1/m} = \left[M_o \frac{k_i S}{2k_p m} . \frac{(m+1)}{(m+2)} . \left(\frac{K'}{m} \right)^{-1/m} \right]^{\frac{1}{m+1}}$$

En portant (VII) et (VIII) dans (II), nous obtenons l'expression de P en fonction de M_o et S.

$$(IX)\quad P = 2\,k_p \left(\frac{m+1}{m+2}\right)\left(\frac{K'}{m}\right)^{1/m} \left[\frac{m+1}{m+2} \cdot \frac{k_i}{2k_p m} \cdot \left(\frac{K'}{m}\right)^{-1/m}\right]^{1/m+1} \times$$

$$M_o^{\frac{m+2}{m+1}}\, S^{\frac{1}{m+1}}$$

En effet, cette formule peut rendre compte de nos résultats expérimentaux. Elle permet d'expliquer les faibles valeurs observées quand on détermine l'ordre de $\left(-\frac{dM}{dt}\right)$ par rapport à L_o (S) . D'après (IX), cet ordre est égal à $\frac{1}{m+1}$.

Dans le cas d'assez fortes concentrations en lithium (0,8 mole.l^{-1}) m serait de l'ordre de 9 pour l'isoprène, 4 pour le DMBD et 16 pour le pipérylène.

Conclusion

Des réactions de terminaison peuvent rendre compte de l'indépendance de la vitesse de polymérisation vis-à-vis de la concentration en lithium métallique. De telles réactions sont à rejeter; car si elles existaient, il ne serait pas possible de préparer des copolymères séquencés avec le styrène et d'obtenir, comme nous le verrons par la suite, des polydiènes de masse moléculaire inversement proportionnelle à la concentration en lithium et proportionnelle au degré de conversion.

Les paliers observés sur la figure 7 seraient donc dûs à des complexes d'association inactifs des organolithiens. Seuls les centres actifs, c'est-à-dire les extrémités organométalliques non engagées dans les complexes d'association, interviendraient dans l'étape de propagation.

D.- Détermination des énergies d'activation de la réaction de polymérisation du DMBD (73)

Les étapes d'initiation et de propagation sont précédées par la formation d'un état de transition. Celui-ci est caractérisé par une certaine énergie d'activation nécessaire pour placer la molécule de monomère en position d'une part par rapport au lithium (énergie d'activation de la réaction d'initiation : ΔQ_i); d'autre part par rapport à l'extrémité de la chaîne (énergie d'activation de la réaction de propagation : ΔQ_p), malgré les forces d'attraction et de répulsion.

I.- Détermination de l'énergie d'activation globale ($\Delta Q_i + \Delta Q_p$)

Pour déterminer l'énergie d'activation globale du DMBD, nous nous sommes placés dans le cas où l'association est pratiquement négligeable. Pour celà nous avons opéré avec des concentrations en lithium égales à 0,18 mole.l^{-1}.

Comme nous l'avons déjà vu précédemment, la vitesse de formation des dilithiens a pour expression :

$$\frac{dL}{dt} = K_i SM \qquad (1)$$

La vitesse de polymérisation peut se mettre sous la forme :

$$-\frac{dM}{dt} = 2\, k_p LM \qquad (2)$$

Les polymérisations ont été effectuées dans le pentane et à trois températures différentes (298, 303 et 308° K). Les concentrations en monomère et en catalyseur sont constantes et égales respectivement à 1,66 moles.l^{-1} et 0,18 mole.l^{-1}.

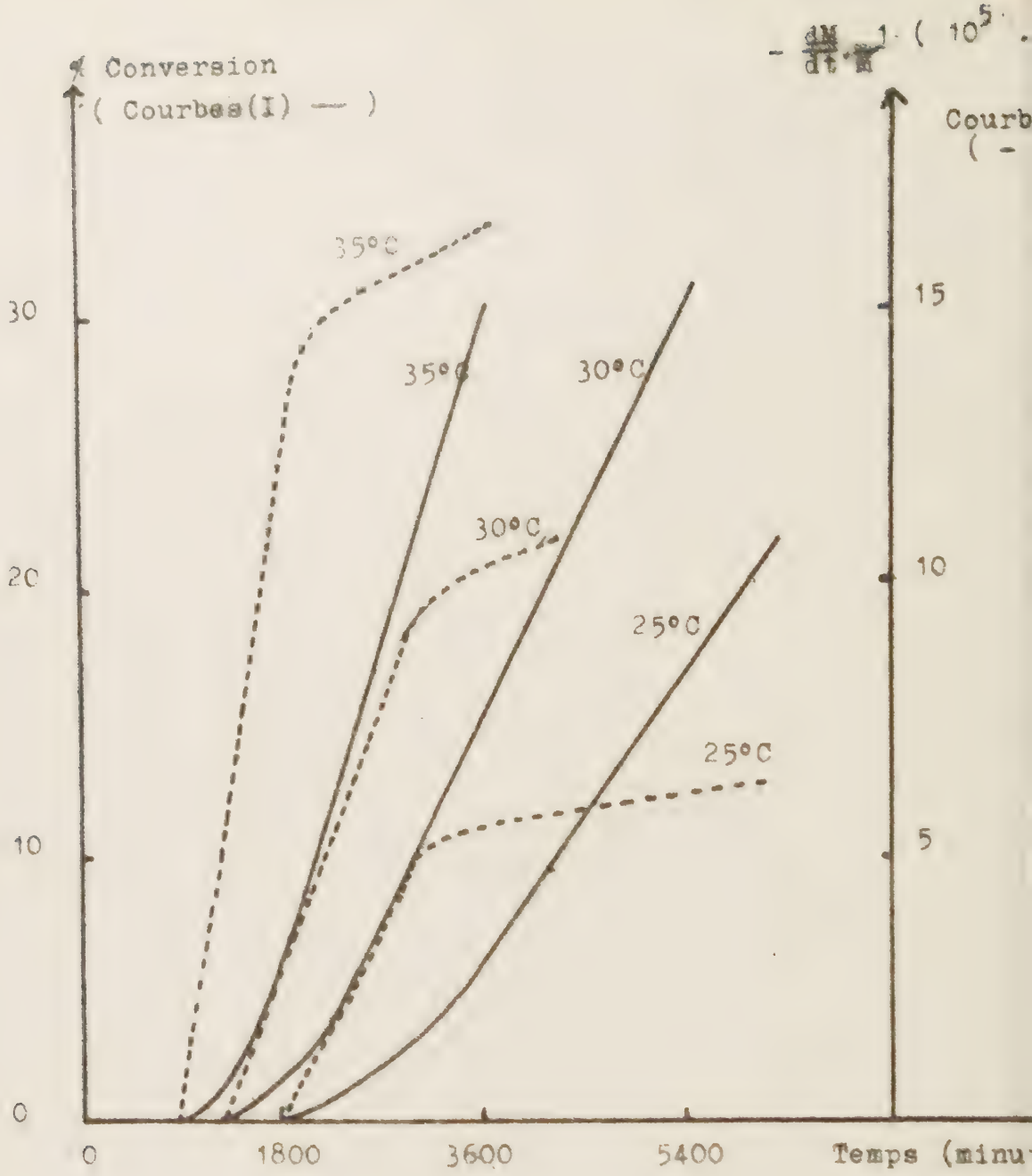


Fig. 10- Courbes de polymérisation du DMBD à différentes températures.

A partir des courbes enregistrées à l'aide du potentiomètre automatique (courbes I, fig. 10), nous avons tracé les courbes : $-\frac{dM}{dt} \times \frac{1}{M}$ en fonction du temps (courbes II, fig. 10). La tangente initiale à ces courbes correspond à la formule

$$P_o = 2\, k_p k_i\, SM_o \qquad (3)$$

Exprimons $k_p k_i$ en fonction de la température absolue T (formule de VAN'T HOFF).

$$k_p k_i = Z \exp - \frac{(\Delta Q_i + \Delta Q_p)}{2T}$$

d'où $$\log P_o = - \frac{\log e}{2T} (\Delta Q_p + \Delta Q_i) + \text{constante}$$

En traçant $\log P_o$ en fonction de $\frac{1}{T}$ nous obtenons une droite dont la pente permet de déterminer

$$\Delta Q_i + \Delta Q_p = 19 \text{ Kcal} \quad \text{(Fig. 11)}$$

II.- Détermination de l'énergie d'activation de la réaction de propagation

Pour étudier uniquement la réaction de propagation, nous avons utilisé, comme initiateur, une solution d'alcenyl lithium, obtenue en polymérisant le DMBD en solution dans le pentane, en présence de lithium métallique. Cette solution a été filtrée pour éliminer le lithium n'ayant pas réagi.

La concentration L_o, en centres actifs, a été choisie, suffisamment faible, pour que l'association soit négligeable.

De plus, l'identité de L_o, d'un essai à l'autre a été

Fig.11- Détermination de l'énergie d'activation globale de la réaction de polymérisation du DMBD en présence de lithium.

contrôlée par la mesure des viscosités intrinsèques (η) des polymères obtenus en fin de mesure.

La vitesse de propagation, peut se mettre comme précédemment, sous la forme :

$$-\frac{dM}{dt} = 2\, k_p L_o M$$

La constante de vitesse K_p a pour expression en fonction de la température absolue T :

$$K_p = Z \exp - \frac{\Delta Q_p}{2T}$$

d'où :

$$\log K_p L_o = -\frac{\log e}{2T} \Delta Q_p + \text{constante}$$

En traçant $\log K_p L_o$ en fonction de $\frac{1}{T}$, nous obtenons, en tenant compte des difficultés expérimentales, une courbe pouvant être assimilée à une droite dont la pente nous donne :

$$\Delta Q_p = 12 \text{ Kcal (tableau IX - Fig. 12)}$$

Nous en déduisons :

$$\Delta Q_i = 7 \text{ kcal}$$

La détermination des énergies d'activation, d'initiation et de propagation des réactions de polymérisation des trans et cis-pipérylènes dans le pentane en présence de lithium métallique a été faite par FRIEDMANN (87). Les valeurs suivantes ont été trouvées :

ΔQ_p (trans) = 21,5 kcal
ΔQ_p (cis) = 15,2 kcal
ΔQ_i (trans) = 4,5 kcal
ΔQ_i (cis) = 13,8 kcal.

TABLEAU IX

Valeurs de K_pL_o obtenues à différentes températures, les concentrations initiales en monomère et en initiateur restant constantes ($C_{monomère}$ = 1,66 moles.l^{-1})

T° K	298	303	308
$\frac{1}{T} \times 10^3$	3,36	3,3	3,25
K_pL_o 10^5 mn^{-1}	3,4	4,6	6,3
log K_pL_o	0,53	0,66	0,80
(η) dans le cyclohexane à 25° C	0,3	0,3	0,3

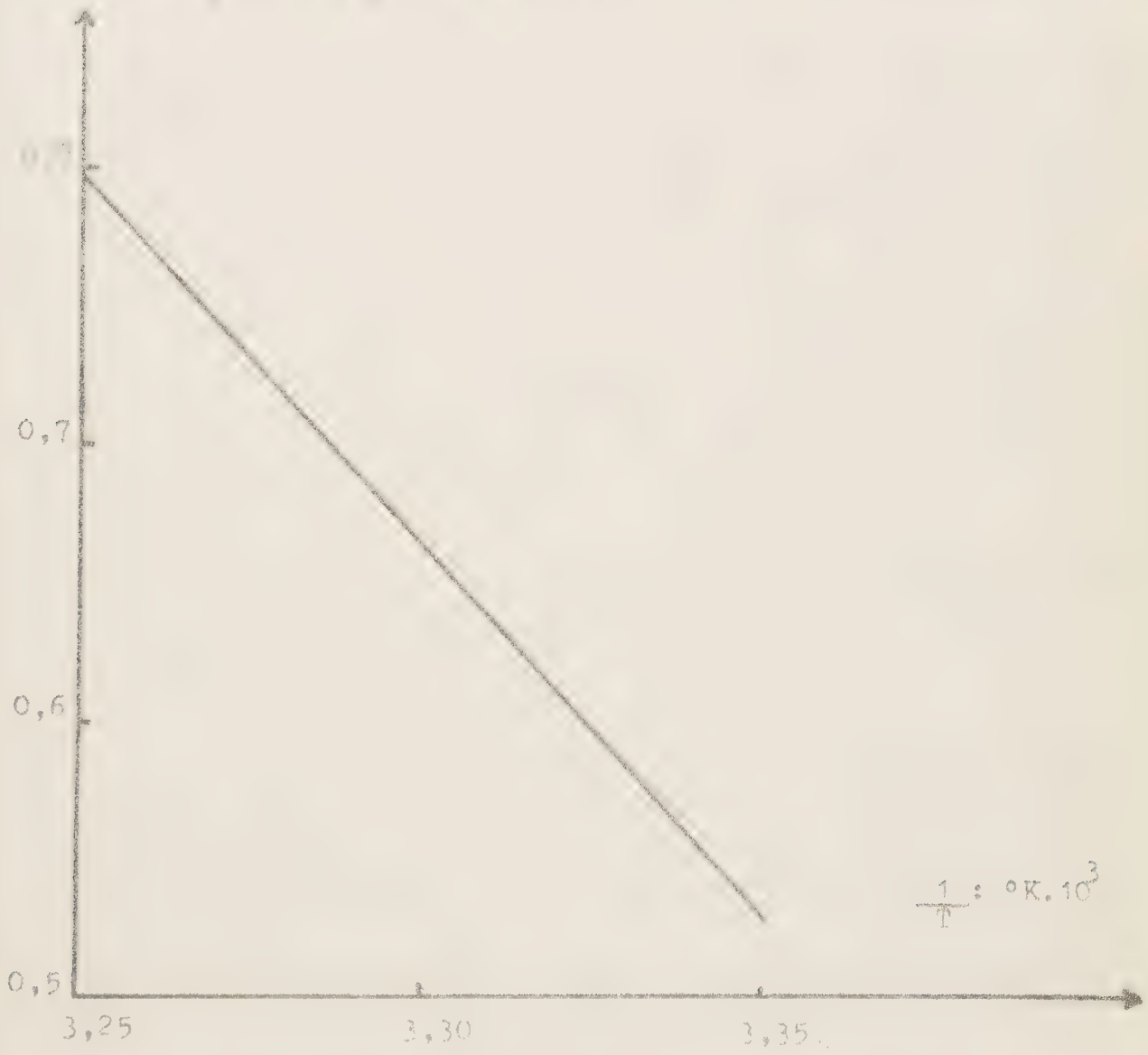


Fig.12- Détermination de l'énergie d'activation de la réaction de propagation.

E. - Détermination des poids moléculaires des polymères obtenus

La détermination des poids moléculaires des polydiènes par diffusion de la lumière a toujours été un problème extrêmement délicat, en raison de la formation de microgels. En effet, la double liaison présente dans le polymère rend ce dernier très sensible à l'oxygène et peut donc donner lieu à des réticulations. L'emploi d'antioxydants serait donc nécessaire. La N-phényl-2 naphtylamine et l'hydroquinone étant fluorescents sont à rejeter (59). L'O-toluidine et le paratertiobutylcatéchol rendant les polymères peu solubles, nous ont donné des résultats peu précis. Aussi, toutes les mesures de diffusion ont été effectuées sans antioxydant.

La purification du poly(DMBD) et du polypipérylène, en vue des mesures de diffusion, a été décrite dans la partie expérimentale (E 74).

Les mesures de diffusion ont été faites dans le cyclohexane, comme dans le cas de l'isoprène, et à l'aide d'un photogoniodiffusomètre de WIPPLER et SCHEIBLING (69). Les solutions de polymères sont dépoussiérées par centrifugation d'une heure à 14 000 t/mn. Les résultats de la diffusion sont dépouillées en utilisant la méthode de ZIMM (70). Les incréments d'indice des polymères dans le cyclohexane ont été déterminés à l'aide d'un réfractomètre BRICE-PHOENIX.

Nous avons trouvé les valeurs suivantes :

Poly (DMBD) $\quad \frac{dN}{dc} = 0,118$

Polypipérylène $\quad \frac{dN}{dc} = 0,098$

Trois mesures de diffusion ont donné un résultat satisfaisant dans le cas du poly(DMBD).

Nous avons déterminé les poids moléculaires pour un taux de conversion, une concentration initiale en DMBD, et une température identique, et des concentrations croissantes en lithium métallique. Une seule valeur vraisemblable a été trouvée pour le polypipérylène (Tableau X).

TABLEAU X

Détermination du poids moléculaire du poly(DMBD) et du polypipérylène par diffusion de la lumière.
($C_{monomère}$ = 1,3 moles.l^{-1} - Température de polymérisation = 30°C)

	Concentration Lithium (moles.l^{-1})	Poids moléculaire	% de convers.
DMBD	1,52	90 000	50 %
	0,75	98 000	50 %
	0,36	117 000	50 %
Pipérylène	0,85	32 000	30 %

Dans tous les autres cas, malgré les précautions prises, aucune mesure n'a été possible en raison des microgels présents dans la solution.

Aussi nous sommes-nous adressés à la détermination des viscosités intrinsèques de solutions de polymères (E 74) dans le benzène à 25°C et arrivés ainsi à démontrer que la masse moléculaire est inversement proportionnelle à la concentration en lithium métallique et proportionnelle au degré de conversion.

-=-=-=-=-=-=-=-

DEUXIEME PARTIE

DETERMINATION DE LA STRUCTURE DES POLYMERES OBTENUS AU MOYEN DE LA RESONANCES MAGNETIQUE NUCLEAIRE (60) (E 75)

A. - Introduction

L'application de la résonance magnétique nucléaire à l'étude des hauts polymères a débuté peu après la découverte de la méthode. La mise au point de la haute résolution permet de déterminer l'environnement chimique des atomes d'hydrogène dans les molécules. L'aire de chacun des pics étant proportionnelle au nombre de protons qui y contribuent, il est facile de mesurer les aires de chacun des pics, soit par intégration, soit par pesée des pics découpés dans du carton, et de connaître ainsi la concentration relative de chaque type de protons dans la molécule étudiée.

Dans le travail présenté ici, nous nous sommes proposés de déterminer la structure de quelques polymères homologues du butadiène, obtenus par polymérisation sur lithium métallique, et celles du caoutchouc naturel et du trans-1,4 poly (DMBD) comme références (60).

B.- Possibilités de polyaddition des dienes

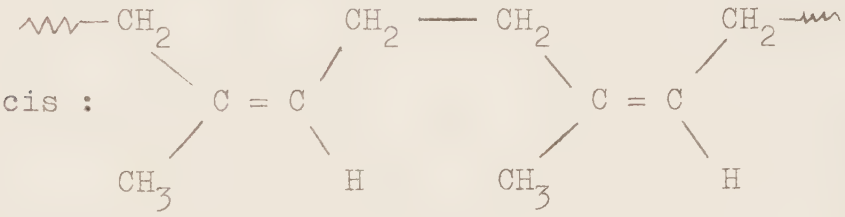
Les polymères étudiés ici résultent de la polymérisation de trois monomères.

I) Méthyl-2 butadiène-1,3 ou isoprène
II) Diméthyl-2,3 butadiène-1,3 (DMBD)
III) Méthyl-1 butadiène ou pentadiène-1,3 ou pipérylène.

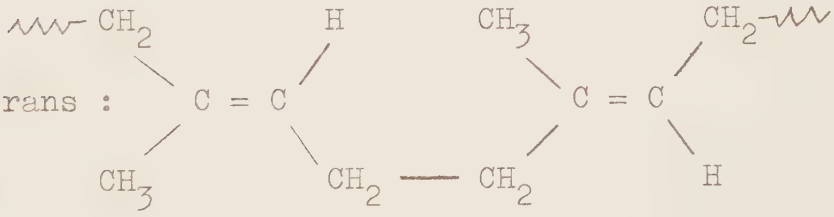
Ces monomères présentent diverses possibilités d'addition que nous allons énumérer ici.

I) <u>Isoprène</u> - Ce monomère peut polymériser de quatre façons différentes :

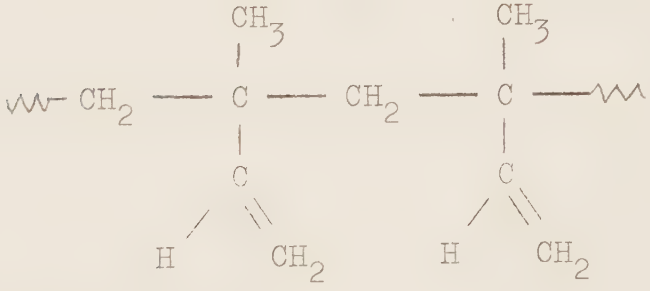
- en 1,4 cis :



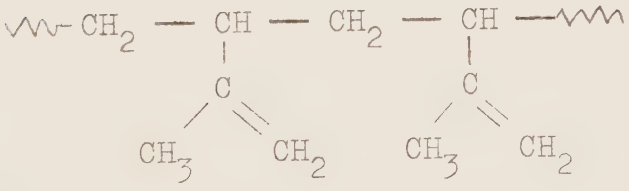
- en 1,4 trans :



- en 1,2 :



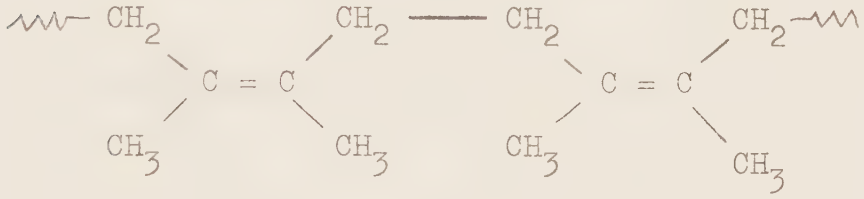
- en 3,4 :



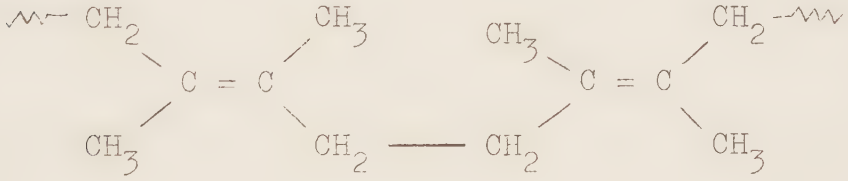
II) DMBD

Ce monomère étant symétrique l'addition 1,2 se confond avec celle en 3;4. Par ailleurs les possibilités sont les mêmes que pour l'isoprène. On remarquera la très grande similitude entre l'environnement chimique des groupes méthyles dans le polyisoprène-1,4 trans et le poly(DMBD) de même structure.

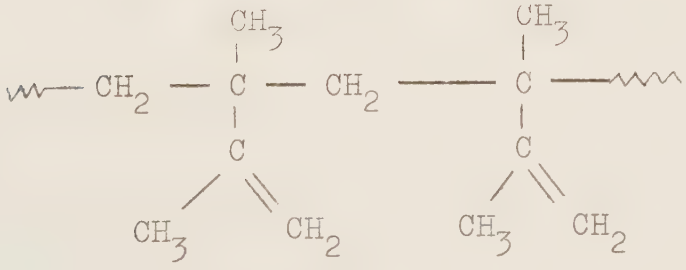
- addition en 1,4-cis



- addition en 1,4-trans



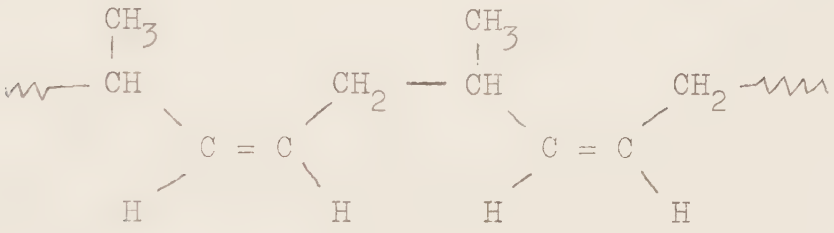
- addition en 1,2 (ou 3,4)



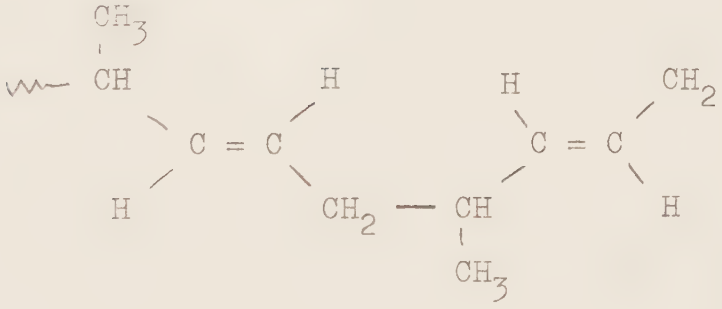
III) Pipérylène

Ce monomère présente cinq possibilités d'addition

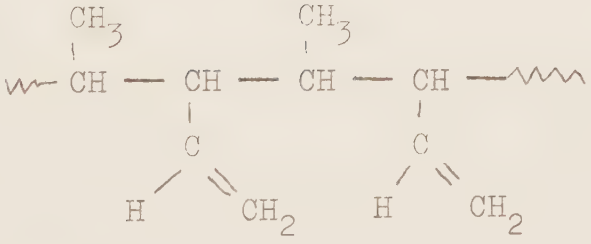
- en 1,4-cis :



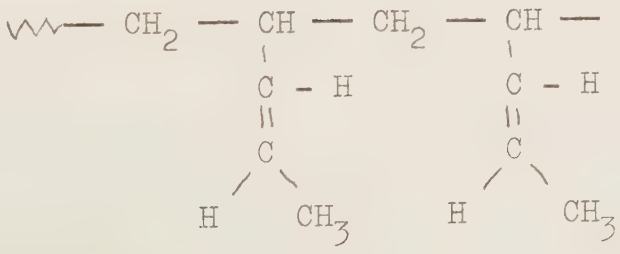
- en 1,4-trans :



- en 3,4 ;



- en 1,2 trans :



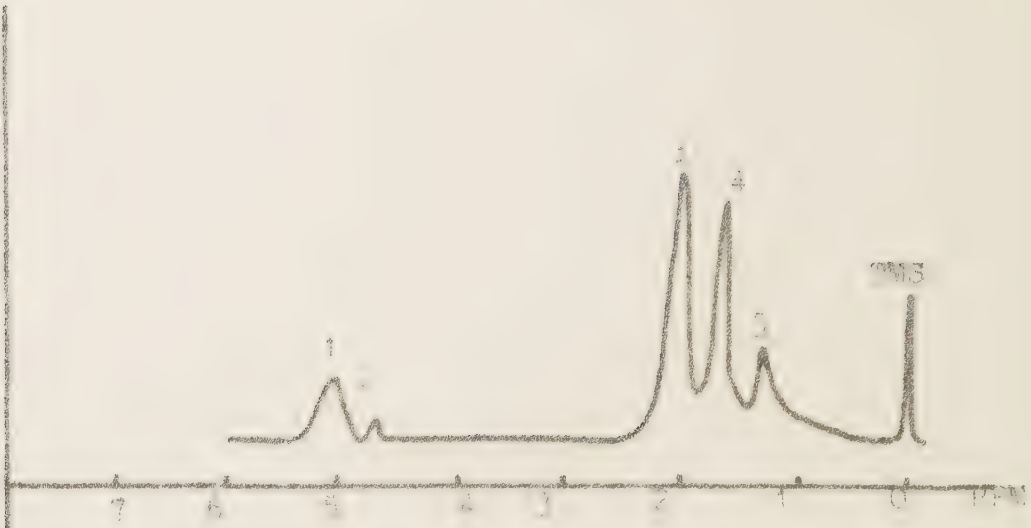


Fig.13- Spectre de R.M.N. du polyisoprène (I)

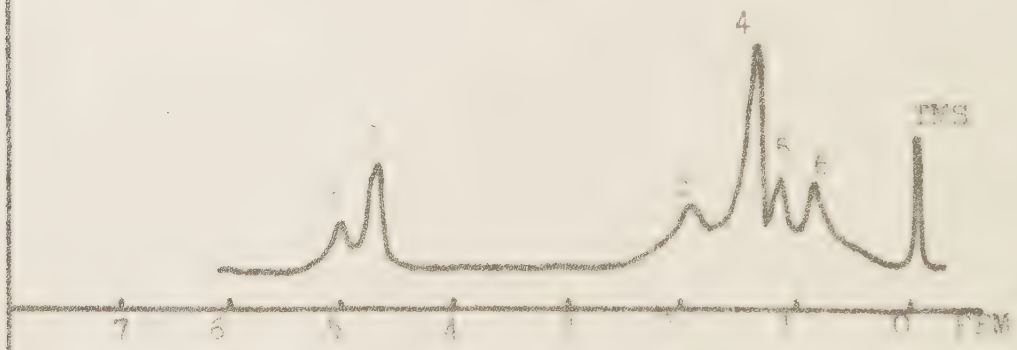


Fig.14- Spectre de R.M.N. du polyisoprène (II)

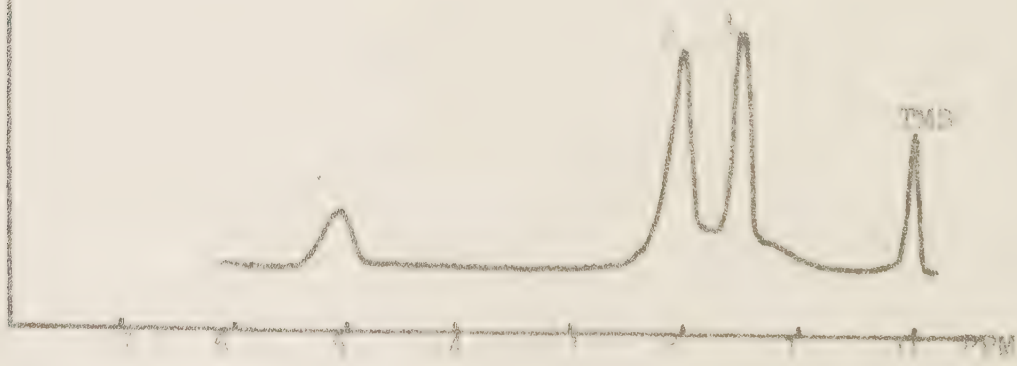
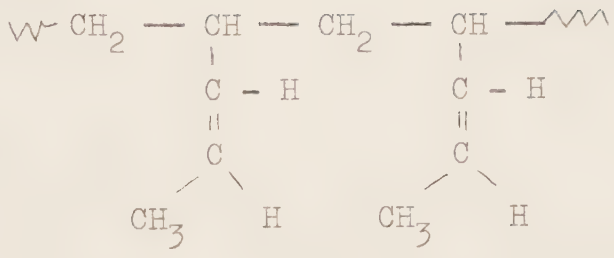


Fig. 15- Spectre de R.M.N. du caoutchouc naturel

- en 1,2 cis :



C.- Méthodes d'analyse

I.- Interprétation des spectres de résonance magnétique nucléaire (Tableau XI)

La détermination de la structure des polymères par les spectres de résonance magnétique nucléaire a été faite en se basant sur les travaux de HUNG YU CHEN (61, 62), qui a étudié par résonance magnétique nucléaire les polymères naturels d'isoprène, un polymère obtenu par action du sodium métallique sur l'isoprène en solution dans l'éther, et des copolymères butadiène-isoprène.

1) Polyisoprènes (Fig. 13, 14 et 15)

Nous avons effectué par résonance magnétique nucléaire l'analyse de deux polyisoprènes obtenus par polymérisation de l'isoprène sur lithium métallique, dans le pentane (polyisoprène I) et le tétrahydrofuranne (polyisoprène II).

Pour le polyisoprène I, le pic correspondant aux protons du groupe méthyle sur la double liaison apparaît pour 1,63 P.P.M. (Fig. 13, pic 4), comme pour le caoutchouc naturel (Fig. 15, pic 3). Pour le polyisoprène II ce pic apparaît pour 1,53 P.P.M. (Fig. 14, pic 4). Cette variation traduit la différence de l'addition 1,4 qui ici est trans. De plus, en se

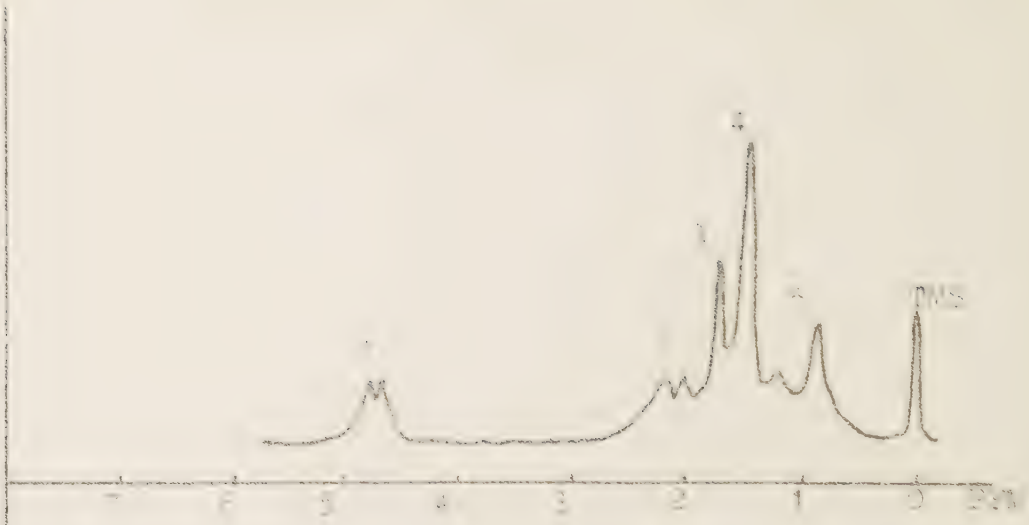


Fig.16- Spectre de R.M.N. du poly(DMBD)

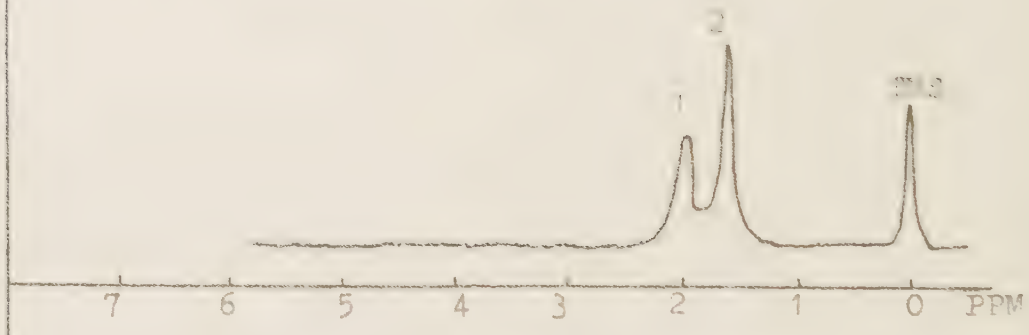


Fig.17- Spectre de R.M.N. du poly(DMBD) 1,4-trans

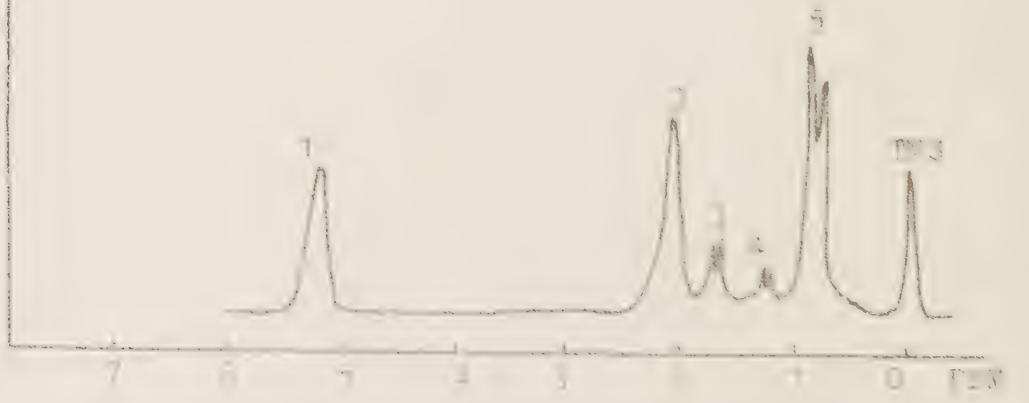


Fig.18- Spectre de R.M.N. du polyphénylène

basant sur les travaux d'HUNG YU CHEN (62), ce même type de protons, dans l'addition 3,4, présente le même déplacement chimique que dans l'addition 1,4-trans (Fig. 14, pic 4).

Les additions en 1,2 et 3,4 étant connues par les pics respectivement à 0,93 P.P.M. (Fig. 14, pic 6) et 4,63 P.P.M. (Fig. 14, pic 2), on peut de cette manière faire une détermination complète de la structure du polyisoprène.

2) Poly(DMBD) (Fig. 16 et 17)

Pour les protons des groupes méthyles sur la double liaison, on observe un pic (Fig. 17, pic 2 à 1,63 P.P.M.) dans le cas du trans-1,4 poly (DMBD) (64) et deux pics dans le cas du poly (DMBD) I (Obtenu par polymérisation sur lithium métallique).

N° 3 à 1,76 P.P.M.)
N° 4 à 1,63 P.P.M.) Fig. 16

Ces pics peuvent être dus aux additions 1,2 et 1,4. Par analyse conformationnelle il nous est apparu une grande analogie entre l'environnement chimique du groupe méthyle dans le polyisoprène 3,4 et 1,4-trans, le poly(DMBD) 1,2 et 1,4-trans. Cette observation nous permet d'attribuer le pic N° 3 à la forme 1,4-cis et le pic N° 4 aux formes 1,2 et 1,4-trans. La quantité de polymérisation en 1,2 étant connue sans ambigüité par le pic N° 1 ou le pic N° 5 (Fig. 16), on détermine ainsi la quantité de 1,4-trans.

3) Polypipérylène (Fig. 18)

Pour ce monomère nous avons vu que sa polymérisation donnait lieu à deux cas d'isomérie cis-trans. Ayant remarqué

sur le spectre représenté ici, et qui a été réalisé dans le tétrachlorure de carbone, que les pics N° 3 et 5 présentaient un léger dédoublement, nous avons refait ce spectre dans le benzène pour essayer d'obtenir une meilleure séparation des pics des méthyles. Sur ce dernier spectre le pic homologue du pic N° 3 de la figure 18 est entièrement différent. Il présente une structure fine qui traduit le couplage des protons du méthyle avec le proton en α sur la double liaison dans l'addition en 1,2. Il ne semble donc pas possible de distinguer les formes cis et trans dans l'addition en 1,2. Au contraire le pic N° 5 responsable des additions 1,4 et 3,4, garde un aspect semblable sur les deux spectres. Le dédoublement de ce pic n'est pas dû à l'isomérie cis-trans, mais à un couplage avec le proton en α et les protons du méthyle.

Les aires des pics N° 3 et 4 donnent les proportions de l'addition 1,2 (cis + trans) et 1,4 (cis + trans), après soustraction de la contribution de l'addition 3,4 à la surface du pic N° 4. La teneur de l'addition 3,4 est déterminée par le pic à environ 5 P.P.M. ne figurant pas sur le spectre.

TABLEAU XI

Déplacements chimiques en P.P.M. à partir du tétraméthylsilane

Types de protons	Polymère	Dépl.chim.	Courbe	pic
- C<u>H</u> = C<u>H</u>$_2$	polyisoprène add. 1,2	5,3	14	1
	polypipérylène add. 3,4	5,3		
- C<u>H</u> = C<u>H</u> -	polypipérylène add. 1,4 + 1,2	5,3	18	1
- CH = C<u>H</u>$_2$	polyisoprène add. 1,2	5	14	1
	polypipérylène add. 3,4	5		
- C<u>H</u> = C(CH$_3$)-	polyisoprène add. 1,4	5	13 14 15	1 1 1
-C<u>H</u>$_2$ = C(CH$_3$)-	polyisoprène add. 3,4	4,63	13 14	2 2
	poly(DMBD) add. 1,2	4,67-4,77	16	1
- C<u>H</u>$_2$ - C = C	poly(DMBD) add. 1,4	1,98-2,1	16 17	2 1
	polyisoprène add. 1,4	1,97	13 14 15	3 3 2
	polypipérylène add. 1,4	1,98	18	2
>C<u>H</u> - C = C	polyisoprène add. 3,4	1,97	13 14	3 3
	polypipérylène add. 1,4 + 1,2 + 3,4	1,98	18	2
C<u>H</u>$_3$ - C = C	poly(DMBD) add. 1,4 cis	1,76	16	3
	poly(DMBD) add. 1,4 trans + 1,2	1,63	16 17	4 2
	polyisoprène add. 1,4 cis	1,63	13 15	4 3
	polyisoprène add. 1,4 trans + 3,4	1,53	14	4
	polypipérylène add. 1,2	1,63-1,70	18	3

TABLEAU XI (suite)

Types de protons	Polymère	Dépl.chim.	Courbe	pic
$-C\underline{H}_2 - C - C$	polypipérylène add. 1,2	1,20	18	4
	polyisoprène add. 1,2 + 3,4	$\sim$ 1,20		
	poly(DMBD) add. 1,2	$\sim$ 1,20		
$C\underline{H}_3 - C - C$	poly(DMBD) add. 1,2	0,98	16	5
	polyisoprène add. 1,2	0,93	14	6
	polypipérylène add. 1,4 + 3,4	0,87-0,98	18	5

II.- Détermination de la structure des polyisoprènes au moyen de la spectrographie infra-rouge

Les spectres infra-rouges des polymères ont été analysés selon la méthode de BINDER (63).

En comparant les résultats des deux méthodes (Tableaux XII et XIII), on constate que pour les polyisoprènes I et II les résultats ne diffèrent que de 5 % au maximum.

TABLEAU XII

Structure des polymères déterminée par résonance magnétique nucléaire

Type d'addition	1,2	3,4	1,4
Polyisoprène I	0 %	8 %	cis : 92 %
Polyisoprène II	17 %	54 %	trans : 29 %
Poly(DMBD) I	38 %	-	cis : 26 % trans : 37 %
Trans-1,4 poly(DMBD)	ε %	-	cis : ε % trans : 90 %
Polypipérylène	23 %	0 %	77 %

$\varepsilon < 5$ %

TABLEAU XIII

Structure des polymères obtenue par la spectrographie infra-rouge

Type d'addition	1,2	3,4	1,4
Polyisoprène I	0 %	5,8 %	cis : 94,4 %
Polyisoprène II	16 %	51 %	trans : 33 %

Conclusion :

Compte tenu des réserves que nous avons faites au sujet de la structure du polypipérylène, nous avons pu d'une manière rapide et précise obtenir des renseignements sur la structure des polymères par la résonance magnétique nucléaire. Il ne semble pas possible de faire la distinction entre les additions tête-à-tête et tête-à-queue avec les appareils actuels. Mais nous tenons à insister sur la rapidité et la simplicité d'interprétation des spectres de résonance magnétique nucléaire, très supérieures à celles des spectres infra-rouges utilisés actuellement dans de telles études.

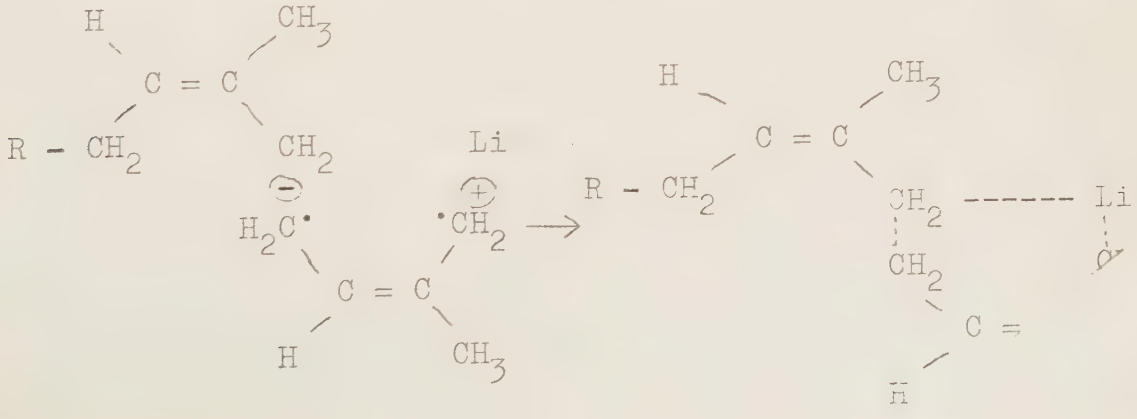
L.- Influence des concentrations initiales du monomère et du catalyseur (74)

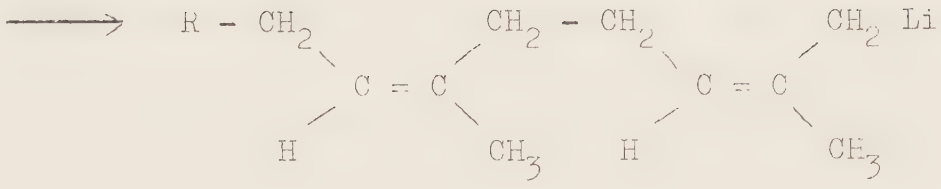
I. Introduction

Avant d'aborder l'étude de la variation de la structure de nos polymères en fonction de la concentration initiale en monomère et en lithium métallique, de la nature du métal alcalin et du solvant, rappelons l'étude faite dans ce domaine dans le cas de l'isoprène.

Dans la polymérisation de l'isoprène par le lithium ou par un composé organolithien, en milieu non polaire, STEARNS et FORMAN (9) expliquent la stéréospécificité de l'addition par la nature particulière de la liaison C - Li, qui permet la formation d'un complexe activé cyclique à six atomes.

NIKITIN et ses collaborateurs (78) ayant pu montrer que de l'isoprène monomère contient environ 85 % d'isomère cis, SEARNS et FORMAN (79) supposent donc que le lithium, au cours de la formation d'un complexe de transition, aura une tendance à s'additionner sélectivement aux molécules d'isoprène cis et à rejeter les molécules trans. L'addition d'une unité monomérique se ferait par la réaction d'une molécule d'isoprène cis, contenant un électron non apparié sur chacun des deux atomes de carbone terminaux, avec une liaison C-Li polarisée :





STEARNS et FORMAN (9) ont étudié l'influence de la nature du métal alcalin sur la structure du polyisoprène. Le sodium et les autres métaux alcalins forment une liaison métal-carbone à caractère ionique plus élevé que la liaison C-Li, d'où le complexe activé cyclique proposé pour le lithium et l'isoprène devient improbable dans le cas des autres métaux alcalins : l'on observe alors la formation de 1,4-trans et de 3,4; il y a addition directe du monomère à l'extrémité anionique de la chaîne de polymère, sans passer par un complexe activé.

II. DMBD

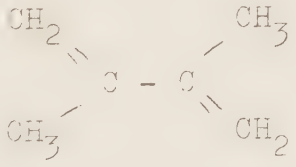
1) Stéréospécificité du lithium métallique vis-à-vis du DMBD

Sur le tableau XIV, nous avons reporté les différents types de structure obtenus lorsqu'on fait varier les concentrations, soit de DMBD, soit de lithium métallique. Toutes ces polymérisations ont été effectuées en solution dans le pentane, à 30°C et ont été arrêtées pour un taux de conversion de 50 %. On constate que pour une concentration en monomère de [illegible] 1,3 moles.l^{-1} et une concentration en lithium métallique variant de 0,18 à 1,57 moles.l^{-1}, la polymérisation est stéréospécifique en 1,4-trans. On obtient plus de 90 % d'addition 1,4-trans, 5 à 10 % d'addition 1,2 et ε % ($\varepsilon < 5$ %) d'addition 1,4-cis. Un résultat voisin est obtenu quand on remplace le lithium par le butyllithium (Tableau XVI : 17 % 1,2; 10 % 1,4-cis; 73 % 1,4-trans). Tout récemment SPASSKOVA et CHIA-PAI CH'IU (24) ont étudié la polymérisation du diméthylbuta-

diène, en solution dans l'hexane, en présence de n-buthyllithium, à 25,60 et 80°C. La microstructure des polymères a été étudiée par spectrographie infra-rouge et oxydation des doubles liaisons par l'acide perbenzoïque. Il ressort de cette étude que le polydiméthylbutadiène est constitué principalement de molécules de structure 1,4 trans. Par élévation de la température de polymérisation, le pourcentage des liaisons 1,2 décroît. L'addition en 1,4 cis est inexistante.

Considérons l'espèce propagatrice dans ce type de polymérisation. Elle est formée par une paire d'ions (diméthylbutadiène $^{-}Li^{+}$). C'est cette paire ionique qui détermine la structure du polymère, puisque la molécule de monomère entrant doit s'infiltrer entre l'anion polymérique et le cation métallique et sera par conséquent, fortement influencé, par des forces électriques et stériques de la paire d'ions. On peut s'attendre à ce que la nature de cette paire ionique dépende du caractère ionique inhérant à la liaison carbone-métal ainsi que du pouvoir solvatant du solvant. Le lithium est moins électropositif que les autres métaux alcalins, et la liaison C-Li a un certain caractère de liaison covalente. C'est ce caractère particulier de la liaison C-Li qui est probablement responsable de la polymérisation stéréospécifique du DMBD.

De plus, d'après FARMER et WARREN (80) le moment dipolaire de la molécule de DMBD est nul. Ceci laisserait donc supposer que la molécule de monomère serait entièrement sous la forme trans



On pourrait donc supposer comme STEARNS et FORMAN, que le lithium, au cours de la formation d'un complexe de

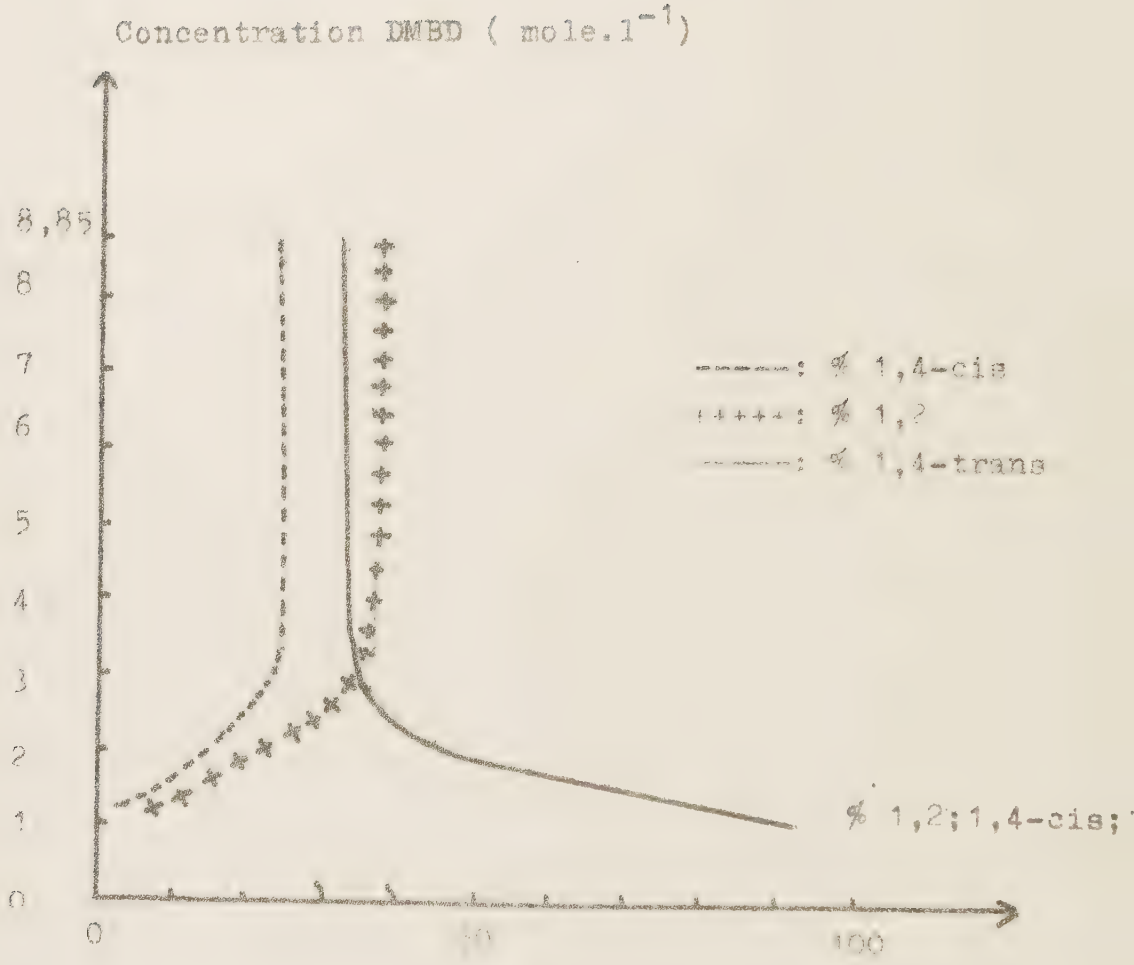


Fig.19- Variation de la structure du poly(DMBD) en fonctio
de la concentration en monomère.

transition, aura une tendance à s'additionner sélectivement aux molécules de DMBD trans. En effet, dans des conditions expérimentales bien déterminées, cet état de transition aurait une plus faible énergie d'activation que les autres, cet état transitoire se formerait donc plus souvent ce qui permettrait l'addition préférentielle des molécules de monomère à la chaîne suivant le caractère stérique de l'état de transition le plus fréquent.

2) Variation de la structure en fonction de la concentration initiale en monomère

Lors de la polymérisation de l'isoprène et du butadiène-1,3 par le lithium métallique, aucune variation de structure n'a été observée lorsqu'on fait varier la concentration initiale du monomère concentré. La stéréospécificité de la polymérisation du DMBD décroît lorsque la concentration en monomère augmente, et pour des concentrations supérieures à 3 moles.l^{-1}, la structure tend à se stabiliser aux valeurs suivantes (Fig. 19)

38 % 1,2 26 % 1,4-cis 37 % 1,4-trans

Aucune hypothèse satisfaisante n'a été trouvée pour expliquer cette variation de structure.

III.- Pipérylène (Tableau XV)

Toutes les polymérisations ont été effectuées à 30°C, en solution dans le pentane, pour une concentration de 1,97 moles.l^{-1} de monomère et arrêtées à un taux de 30 %.

TABLEAU XIV

Variation de la structure du poly(DMBD) en fonction de la concentration initiale en monomère et en catalyseur

Concentration diméthylbutadiène ($moles.l^{-1}$)	Concentration lithium ($moles.l^{-1}$)	Période d'induction (heures)	% 1,2	% 1,4-cis	% 1,4-trans
1,3	0,18	3 h	6	ε	94
1,3	1,52	3 h	8	5	85
1,3	1,37	14 h	5	ε	95
1,66	0,18	16 h	12	10	76
2,12	0,18	6 h	38	19	43
3,17	0,18	2 h	38	26	37
(en masse) 8,85	0,18	-	41	25	34

$\varepsilon < 5\ \%$

TABLEAU XV

Variation de la structure du polypipérylène en fonction de la concentration initiale en catalyseur ($C_{monomère}$ = 1,97 moles.l^{-1})

Concentration lithium (moles.l^{-1})	Période d'induction (heures)	% 3,4	% 1,4-cis 1,4-trans	% 1,2-cis 1,2-trans
0,72	10 h	0	79	20
1,49	6 h	0	80	20
0,11	48 h	0	77	23
0,14	31 h	0	73	23
0,17	19 h	0	77	22
0,24	14 h	0	78	22
0,37	7 h	0	82	18

Elles sont toutes caractérisées par l'absence d'addition 3,4. Les pourcentages de 1,4 (cis + trans) et de 1,2 (cis + trans) ne varient pratiquement pas.

E.- Influence de la nature du métal alcalin et du solvant (74)

I.- Influence de la nature du métal alcalin

En solution non polaire, la nature du métal a une influence très importante sur la structure du polymère. Le sodium et les autres métaux alcalins forment une liaison métal-carbone à caractère ionique plus élevé que la liaison C-Li. On observe une diminution de l'addition 1,4-trans et la formation de 1,4-cis et de 1,2 pour le poly(DMBD). (Tableau XVI).

En ce qui concerne le polypipérylène (Tableau XVII) il est beaucoup plus difficile de conclure, car nous ne connaissons que les pourcentages globaux de 1,4 et de 1,2. Nous pouvons cependant constater qu'il y a diminution de l'addition 1,4 et augmentation de l'addition 1,2 en présence de sodium, et apparition d'addition en 3,4 en présence de potassium.

II.- Influence de la nature du solvant

Nous avons vu que l'espèce propagatrice est formée par une paire d'ions du type ($\sim\!\!\sim$-monomère$^-$ M^+) la structure du polydiène dépend du caractère plus ou moins ionisé de l'espèce propagatrice, qui lui-même, dépend principalement de la nature de l'ion opposé M^+ et du solvant. De par sa nature, le solvant peut solvater ou complexer le cation et agir ainsi sur la dissociation ionique de l'espèce propagatrice.

TABLEAU XVI

Influence de la nature du métal alcalin et du solvant sur la structure du poly(DMBD) (Température de polymérisation: 30°C)

Solvant	Catalyseur de Polymérisation	% 1,2	% 1,4-cis	% 1,4-trans
Pentane	BuLi	17	10	73
Pentane	Sodium	36	24	40
Pentane	Potassium	33	20	48
Pentane	Rubidium	31	20	49
Pentane	Cesium	32	20	48
Tétrahydro-furanne	Lithium	44	27	29

TABLEAU XVII

Influence de la nature du métal alcalin et du solvant sur la structure du polypipérylène (Température de polymérisation:30°C)

Solvant	Catalyseur de Polymérisation	% 3,2	% 1,4-cis + 1,4-trans	% 1,2-cis + 1,2-trans
Pentane	BuLi	0	85	15
Pentane	Sodium	0	63	40
Pentane	Potassium	ε	81	15
Tétrahydro-furanne	Lithium	ε	60	30

$\varepsilon < 5\%$

Dans le tétrahydrofuranne, le lithium agit d'une manière proche du cas limite de comportement anionique et donne du poly(DMBD) de structure proche de celle obtenue avec le sodium et les autres métaux alcalins (Tableau XVI).

Le polypipérylène obtenu dans les mêmes conditions a une structure voisine de celle obtenue en présence de sodium dans un solvant non polaire.

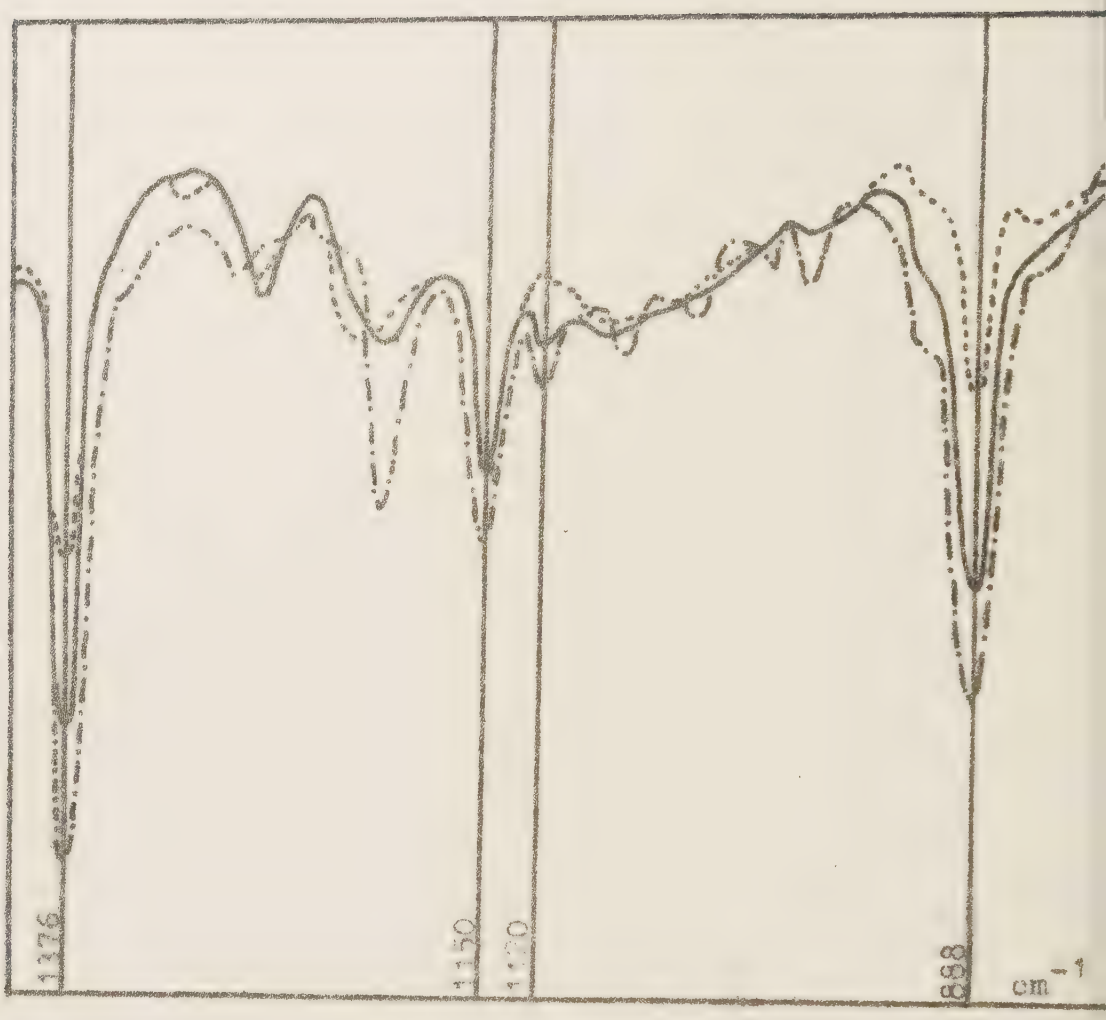


Fig.20- Spectres de deux poly(DMBD)

-.-.- Film sur KB

——— Solution da

----- Film sur KB

F.- Détermination de la microstructure du poly(DMBD) par spectrographie infra-rouge (75) (E 75)

La détermination de la microstructure des divers poly(DMBD) par spectrographie infra-rouge a fait l'objet de quelques travaux. L'estimation de la proportion d'addition 1,2 à partir de la bande d'absorption à 888 cm^{-1} attribuée à la déformation hors du plan des hydrogènes méthylidéniques du groupe isopropényl est satisfaisante car les contributions des additions 1,4 sont négligeables. SPASSKOVA et CHIA-PAI CH'IU (24) ont calculé l'absorptivité molaire de l'addition 1,2 à 888 cm^{-1} à partir du monomère et d'oléfines analogues. Leur valeur (215 $l.mole^{-1}.cm^{-1}$) est très proche de celle (210 $l.mole^{-1}.cm^{-1}$) que nous avons déterminée directement sur des poly(DMBD) dont la teneur en addition 1,2 était déterminée au préalable par R.M.N.

La détermination des teneurs en additions 1,4-cis et 1,4-trans est plus difficile. L'effet de l'isomérie cis-trans, déjà atténué dans le cas des polyisoprènes par la substitution d'un hydrogène par un groupe méthyl sur les doubles liaisons dans la chaîne, est encore moindre dans le cas des poly(DMBD).

Par analogie avec ce qu'il avait antérieurement proposé pour les polyisoprènes, BINDER (65) a utilisé les absorptions aux fréquences 1122 et 1150 cm^{-1} pour doser les formes cis et trans. Nos expériences ont montré que cette méthode est en défaut pour plusieurs raisons. Tout d'abord ces pics sont inclus dans un massif d'absorption complexe qui rend délicate toute mesure quantitative (Fig. 20). Ensuite,l'attribution de ces deux bandes à des déformations dans le plan des liaisons $C-CH_3$ est incertaine. On sait que dans les polyisoprènes, la présence de l'addition 3,4 (correspondant à l'addition 1,2 des poly(DMBD) perturbe ces deux fréquences en les rapprochant de 1140 cm^{-1} au fur et à mesure que la teneur en 3,4 augmente. Or ce

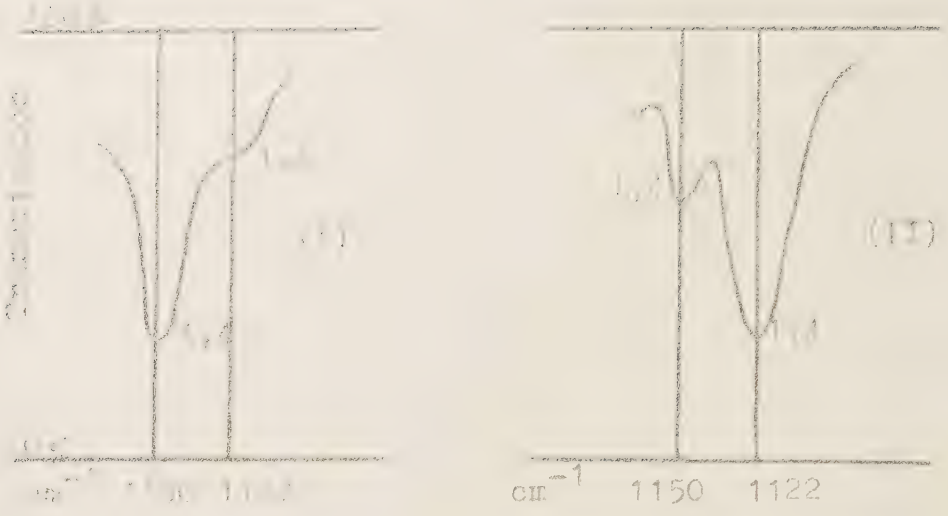


Fig.[illegible]- Spectres (I) et poly(DMBD)
(I) : [illegible] (II) : 1,4-cis

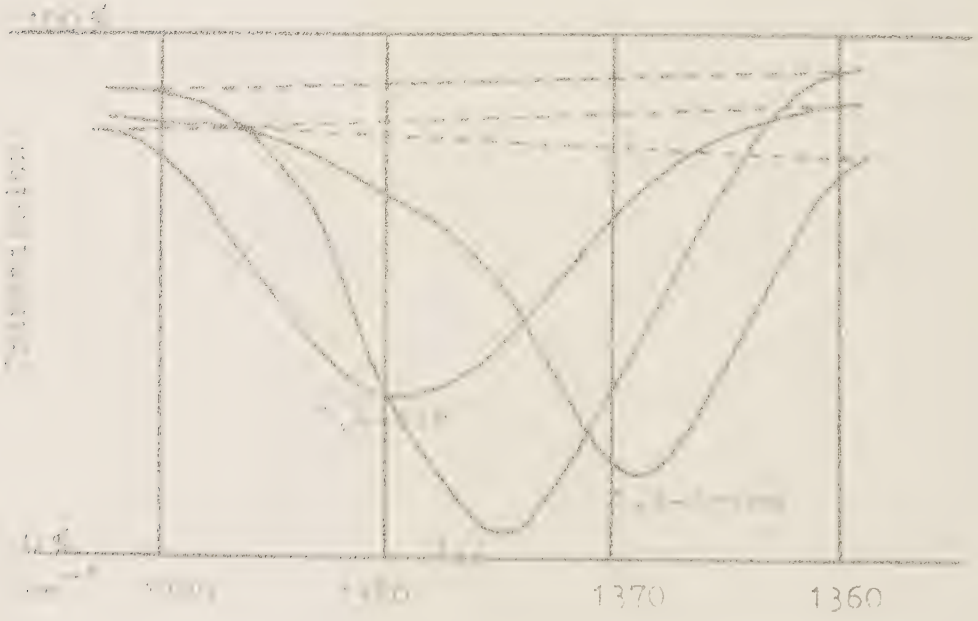


Fig.22- Bandes d'absorption de la vibration symétriqu
de déformation des groupements méthyles pour les
différents types d'addition.

phénomène, attribué par KOSSLER et VODHENAL (66) à l'encadrement d'unités 1,4 par des unités 3,4, n'apparaît pas dans les poly(DMBD). En effet, nous n'avons remarqué, même pour des teneurs de 40 % en addition 1,2, aucun glissement vers une bande commune des deux bandes à 1150 et 1122 cm^{-1} qui restent parfaitement différenciées (Fig. 20). De plus, nous avons trouvé qu'il y a absorption simultanée à 1122 et 1150 cm^{-1} pour des poly-DMBD) à enchaînement régulier exclusivement 1,4-cis ou 1,4-trans (Fig. 21) préparés selon les méthodes de TEH FU YEN (64), polymères où l'absence de l'un ou l'autre de ces modes d'addition a été vérifiée au préalable par R.M.N.

Nous avons alors étudié de plus près, vers 1375 cm^{-1}, les absorptions dues aux déformations symétriques des groupes méthyl $\delta_s CH_3$ dont les fréquences dépendent de l'environnement chimique. On sait déjà qu'en utilisant cette variance de fréquence remarquée par BINDER (67) pour les polyisoprènes, CIAMPELLI, MORERO et CAMBINI (68) ont réussi à mettre au point la méthode d'analyse infra-rouge de la microstructure de ces polymères donnant actuellement les meilleurs résultats.

Disposant de poly(DMBD) à echaînement régulier entièrement 1,4-cis ou 1,4-trans, nous avons pu déterminer les fréquences CH_3 relatives à ces deux modes d'addition soit 1381 et 1372 cm^{-1}. (Fig. 22). Nous avons ensuite déterminé les absorptions molaires des deux types d'addition à chacune de ces deux fréquences, données qui sont indispensables pour tenir compte du recouvrement partiel des deux bandes d'absorption.

Le maximum d'absorption correspondant à ce mode de vibration dans l'addition 1,2 est situé à 1376 cm^{-1} comme pour l'addition 3,4 équivalente dans le polyisoprène. La préparation d'un poly(DMBD) entièrement 1,2 n'étant pas encore connu, les absorptivités molaires pour ce mode d'addition aux deux fréquences 1381 et 1372 cm^{-1} ont dû être déterminées en utilisant

une série d'échantillons à teneur variable en 1,2 dont les teneurs en motifs 1,4-cis et 1,4-trans avaient été déterminées par R.M.N. (69).

Dans le tableau XVIII, nous avons rassemblé les valeurs des absorptivités exprimées en litres par mole.cm à 1372 et 1381 cm^{-1} pour les trois types d'addition.

TABLEAU XVIII

Additions	1381 cm^{-1}	1372 cm^{-1}	888 cm^{-1}
1,4-cis	22	4	-
1,4-trans	7	34	-
1,2	27	37	210

Nous pouvons alors analyser complètement la microstructure des poly(DMBD) en procédant comme suit :

1°) A partir de l'absorbance à 888 cm^{-1} qui est propre à l'addition 1,2, nous calculons la teneur en additions 1,2 par application directe de la loi de LAMBERT-BEER dans l'hypothèse d'un corps pur :

$$C_{1,2} = \frac{D_{888}}{\varepsilon^{1,2}_{888}\, e}$$

$C_{1,2}$: concentration en addition 1,2 (en $mole.l^{-1}$)

D_{888} : absorbance mesurée à 888 cm^{-1}

$\varepsilon^{1,2}_{888}$: absorptivité molaire de l'addition 1,2 à 888 cm^{-1}

e : épaisseur de la cellule (en cm)

2°) Pour déterminer les concentrations en additions 1,4-cis et 1,4-trans, il faut d'abord déduire les contributions de la forme 1,2 à 1372 et 1381 cm^{-1} pour obtenir des absorbances corrigées D^*_{1372} et D^*_{1381}. Il reste alors à résoudre un système de deux équations à deux inconnues $C_{1,4\text{-cis}}$ et $C_{1,4\text{-trans}}$:

$$D^*_{1372} = \varepsilon^{cis}_{1372} C_{1,4cis} + \varepsilon^{trans}_{1372} C_{1,4\text{-trans}}$$

$$D^*_{1381} = \varepsilon^{cis}_{1381} C_{1,4cis} + \varepsilon^{trans}_{1381} C_{1,4\text{-trans}}$$

La validité de la méthode apparaît sur le tableau XIX où sont comparés ces résultats à ceux de la R.M.N. appliquée à une même série d'échantillons.

TABLEAU XIX

Polymères	% 1,2		% 1,4-cis		% 1,4-trans	
	R.M.N.	I.R.	R.M.N.	I.R.	R.M.N.	I.R.
1	13	14	ε	6	87	79
2	12	13	10	15	78	77
3	8	7	5	17	85	75
4	38	38	24	21	37	45
5	11	11	ε	3	89	83
6	36	37	24	22	40	37

1,2,3,4,5 : poly(DMBD) obtenus par action du lithium sur le monomère en solution dans le pentane.

6 : poly(DMBD) obtenu par action du sodium sur le monomère en solution dans le pentane.

PARTIE EXPERIMENTALE

A- INTRODUCTION

La polymérisation des diènes conjugués dépend de plusieurs facteurs et doit donc être effectuée dans des conditions expérimentales très strictes si l'on veut obtenir des essais reproductibles.

Les impuretés peuvent agir de trois manières :

1°) Soit en détruisant le système initiateur

2°) Soit en agissant sur le monomère

3°) Soit en modifiant le mécanisme d'action du système initiateur et par conséquent, la microstructure du polymère.

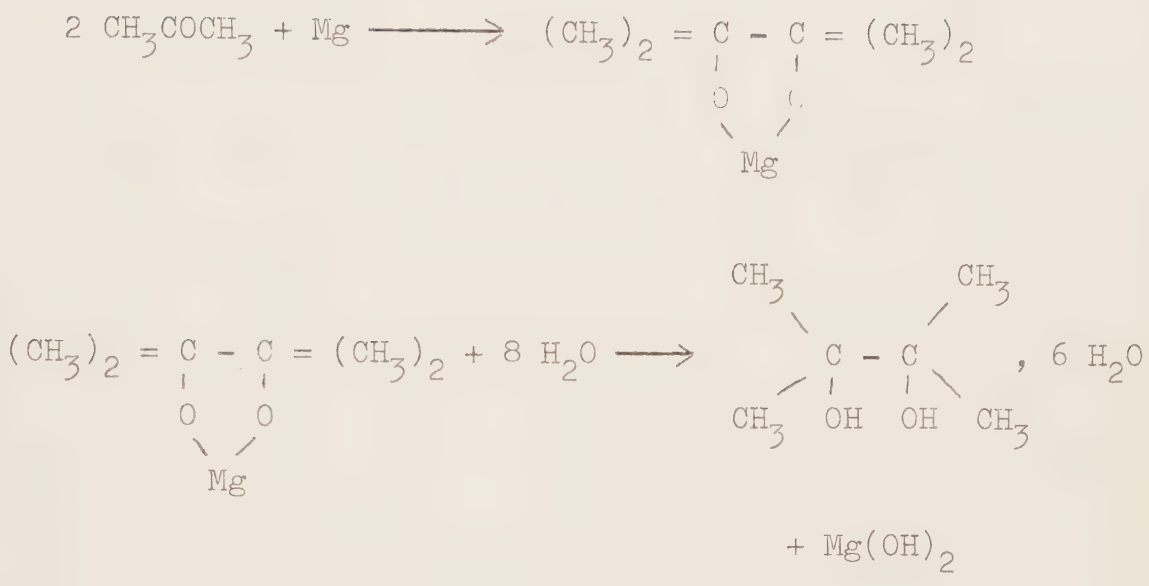
Ainsi tous les produits (monomères et solvants) doivent-ils être exempts d'oxygène, de composés oxygénés, d'azote, d'humidité et la réaction de polymérisation doit-elle être effectuée à l'abri de l'air, par exemple sous argon. Il a donc fallu apporter des soins tout particuliers à la purification des monomères, des solvants et au séchage des récipients de polymérisation.

B- PREPARATION ET PURIFICATION DU DMBD ET DU PIPERYLENE

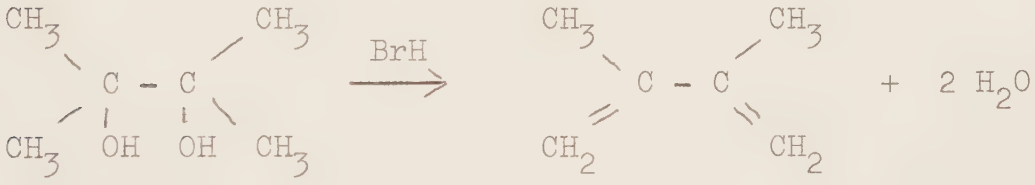
I.- DMBD

1°) Préparation du DMBD

Le DMBD a été préparé en deux étapes à partir de l'acétone d'après les méthodes de "l'organic Synthesis" (27). Dans une première étape la réduction duplicative de l'acétone par un amalgame de magnésium fournit le pinacol hydraté à 6 molécules d'eau. Ce dernier est obtenu anhydre par distillation azéotropique de l'eau en présence de benzène.

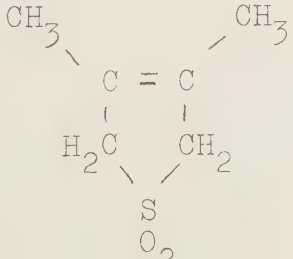


Dans une deuxième étape, on obtient le DMBD par déshydratation du pinacol anhydre en présence de BrH.



2°) Purification du DMBD

La sulfonation, méthode utilisée généralement pour la purification des diènes conjugués et permettant l'obtention de corps extrêmement purs, a été employée ici. En effet; l'anhydride sulfureux liquide réagit avec les diènes conjugués pour donner une sulfone cyclique. Dans le cas du DMBD, nous obtenons du diméthyl-3,4 dihydro-2,5 thiophène-dioxyde (28).



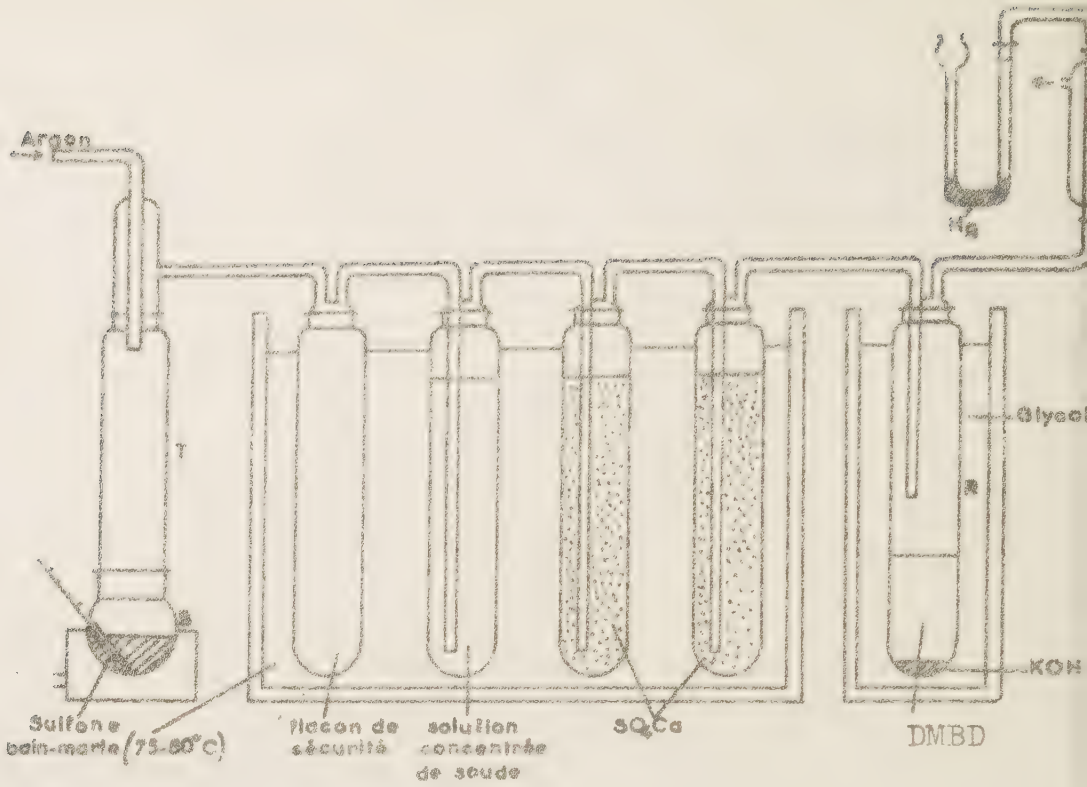


Fig.23- Régénération du DMBD

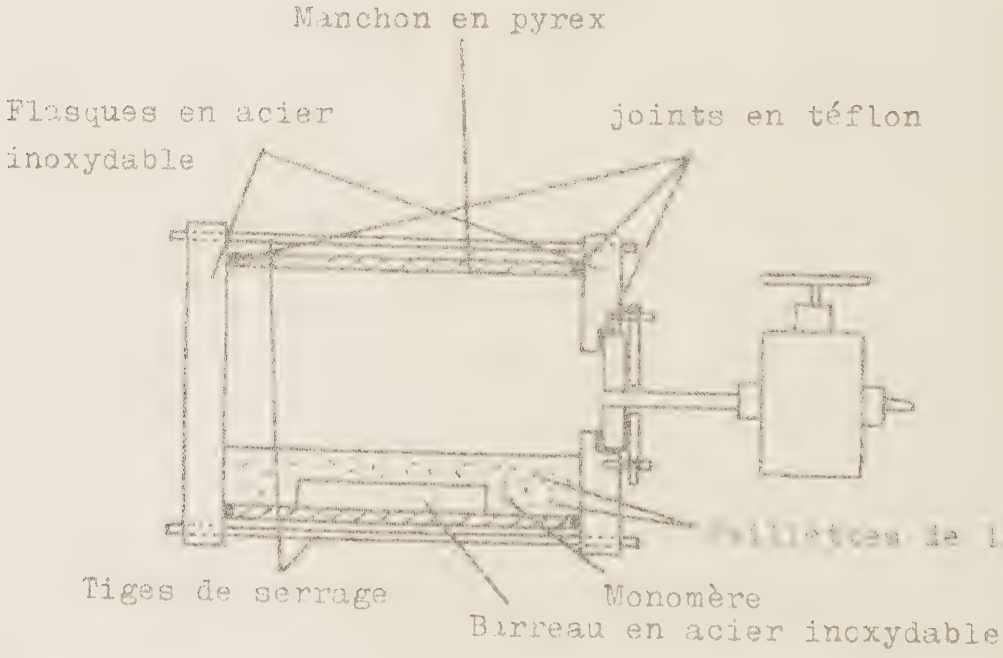


Fig.24- Prépolymérisation du DMBD en présence de lithium métallique.

Par chauffage à 120-130°C, cette sulfone se décompose pour redonner le DMBD PUR.

a) Préparation et purification de la sulfone

La préparation de la sulfone est analogue à celle de la sulfone de l'isoprène (29).

On utilise un autoclave de 500 ml en acier inoxydable, muni d'une vanne à pointeau permettant l'élimination des gaz n'ayant pas réagi. Après refroidissement avec de la carboglace l'autoclave est chargé successivement de :

136 ml de DMBD

65 ml de méthanol

4 g de paratertiobutylcatechol

80 ml d'anhydride sulfureux liquide

L'autoclave est fermé, puis chauffé lentement à 85°C et maintenu à cette température pendant cinq heures. La présence de para-tertio-butyl-catéchol diminue considérablement la formation de polysulfone et de ce fait augmente donc le rendement en sulfone (28). Celui-ci est de 80 % par rapport au DMBD.

Par recristallisations successives de la sulfone dans l'alcool méthylique on obtient une substance cristalline incolore.

b) Régénération du DMBD

La sulfone purifiée est décomposée dans le montage représenté figure 23.

Un ballon B contenant la sulfone est surmonté d'un tube T de grande section destiné à éviter toute obstruction due

à la sublimation de la sulfone.

Le DMBD régénéré passe d'abord dans une solution concentrée de soude, absorbant l'anhydride sulfureux, puis sur deux colonnes desséchantes (SO_4Ca), avant d'être recueilli dans un flacon récepteur R plongeant dans un glycol à -30°C. La potasse contenue dans le flacon récepteur est destinée à absorber les dernières traces d'anhydride sulfureux et d'eau.

Cette régénération est faite sous atmosphère d'argon, la présence d'azote et d'oxygène étant gênante par la suite pour la polymérisation.

Le monomère ainsi purifié est mis au contact de lithium en paillettes pendant quelques heures. Cette prépolymérisation est réalisée dans l'appareil représenté figure 24. Un manchon en pyrex, fermé aux deux bouts par des flasques en acier inoxydable et muni d'une vanne à pointeau, est rempli de monomère et d'une assez grande quantité de lithium (environ 10 g de lithium pour 1 l de monomère) sous forme d'émulsion dans la vaseline. Le laminage du lithium se fait entre la paroi interne du manchon et un barreau en acier inoxydable se trouvant à l'intérieur du manchon. On arrête la prépolymérisation quand la solution devien légèrement visqueuse et on redistille le monomère dans un autre manchon sur paroi froide. On élimine ainsi les dernières traces d'azote, d'oxygène et d'eau pouvant perturber la cinétique de polymérisation et empêcher la reproductibilité des mesures.

En vérifiant la pureté par chromatographie en phase gazeuse, on décèle au maximum 0,5 % d'impureté (0,5 % est une valeur maximum: c'est la précision que donne l'instrument de contrôle).

(Le chromatogramme a été fait à l'aide d'un fractomètre 116 Perkin-Elmer.

Phase stationnaire = sébacate de diéthylhexyle sur celite

Longueur de la colonne : 4 m

Détecteur : catharomètre équipé d'une thermitance

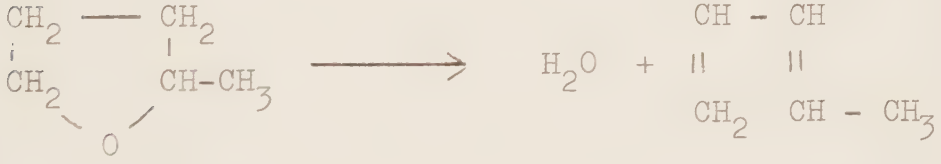
Température de la colonne et du détecteur : 48°C

Gaz vecteur : hydrogène

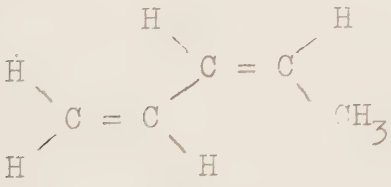
Pression : 1 kg/cm^2).

II.- Pipérylène

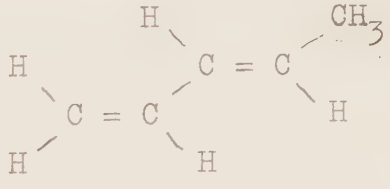
La préparation du pipérylène a fait l'objet d'un grand nombre de publications (30 à 40). Notre choix s'est fixé sur un brevet (41) permettant l'obtention du pipérylène à partir du méthyltétrahydrofuranne. Ce dernier est déshydraté en présence de phosphate de bore à 350°C pour donner le pipérylène.



Le pipérylène présente deux configurations distinctes : cis et trans (42).



cis-pipérylène



trans-pipérylène

Dans notre travail nous avons opéré avec un mélange de 70 % de Trans et 30 % de Cis-pipérylène.

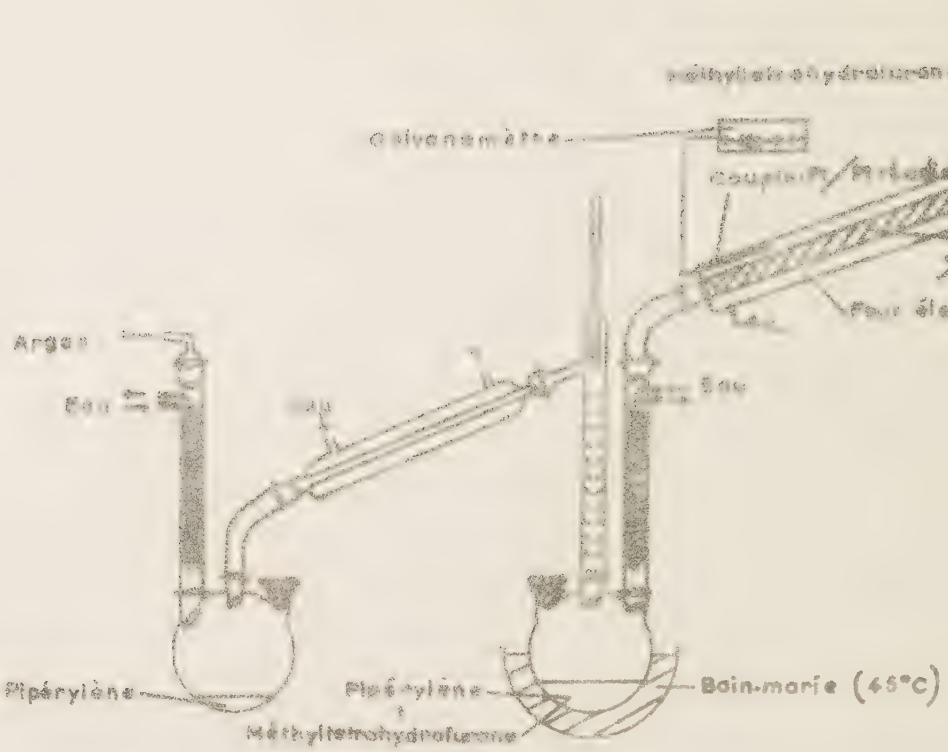


Fig.25- Préparation du pipérylène par déshydratation catalytique du méthyltetrahydrofuranne.

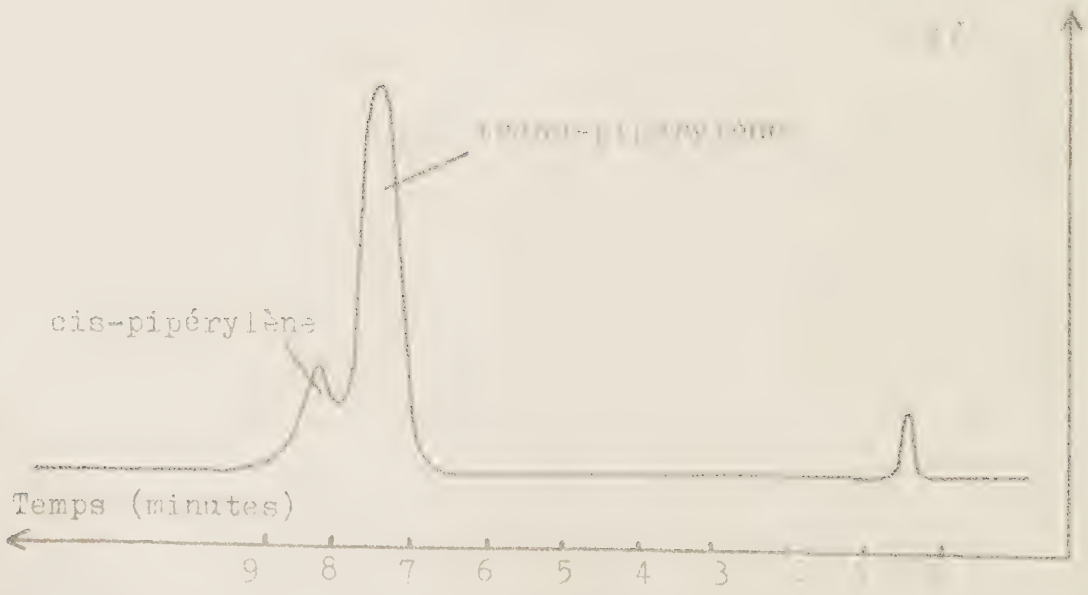


Fig.26- Chromatographie en phase gazeuse d'un mélange de 14% de cis et 86% de trans-pipérylène.

1) Purification du méthyltétrahydrofuranne

Le méthyltétrahydrofuranne nous a été livré par les Usines de Melle. Il a été séché sur sulfate de calcium, débarrassé de ses peroxydes par filtration à travers une colonne d'alumine activé (43,44) et finalement distillé.

2) Préparation du catalyseur (41)

Le phosphate de bore a été préparé en faisant agir à la température ordinaire des quantités équimoléculaires d'acide borique finement pulvérisé et d'acide phosphorique concentré à 85 %. On sèche le produit obtenu d'abord à 110°C puis à 350°C pendant trois heures.

3) Obtention du pipérylène et purification (41)

Sur 60 g de catalyseur ainsi obtenus et disposés dans un four chauffé électriquement (figure 25) on fait passer, à 350°C, du méthyltétrahydrofuranne à la vitesse de 44 g à l'heure. En un passage, environ 30 % du méthyltétrahydrofuranne sont transformés en un hydrocarbure constitué par du pipérylène à 60 % de pureté. Cette réaction de déshydratation s'effectué sous atmosphère inerte (Argon).

Le pipérylène obtenu est distillé (Eb = 42 à 44°C) sous atmosphère d'argon, dans une colonne à remplissage (anneaux Dixon) d'une efficacité de 80 plateaux théoriques.

Avant utilisation pour les mesures, le monomère est prépolymérisé sur lithium métallique pendant quelques heures, pour éliminer les dernières traces d'oxygène et d'azote perturbant la cinétique et empêchant la reproductibilité des mesures. Par chromatographie gazeuse, nous observons au maximum 0,5 % d'impureté.

4) Détermination des pourcentages de cis et trans-pipérylène

Cette détermination a été faite par chromatographie en phase gazeuse. En chauffant du pipérylène en présence d'iode et d'acide picrique en tube fermé à 50°C pendant 24 heures, on obtient un mélange contenant 14 % de cis et 86 % de trans-pipérylène (38). Ce mélange nous a servi pour identifier les temps de rétention caractéristiques des deux configurations (figure 26).

(Le chromatogramme a été fait à l'aide d'un fractovap-Modèle B Carli Erba.

Phase stationnaire : phtalate de didécyle sur celite

Longueur de la colonne : 4 m

Détecteur : catharomètre équipé d'une thermistance

Température de la colonne et du détecteur : 35°C

Gaz vecteur : hydrogène

Pression : 1,5 kg/cm^2).

C.- PURIFICATION DES SOLVANTS

Tous les solvants utilisés dans notre travail ont été distillés sous atmosphère d'argon, dans une colonne à remplissage (anneaux Dixon) d'une efficacité de 80 plateaux théoriques.

Avant utilisation pour les mesures, les solvants ont été mis au contact de lithium en paillettes pendant quelques heures.

Fig.27

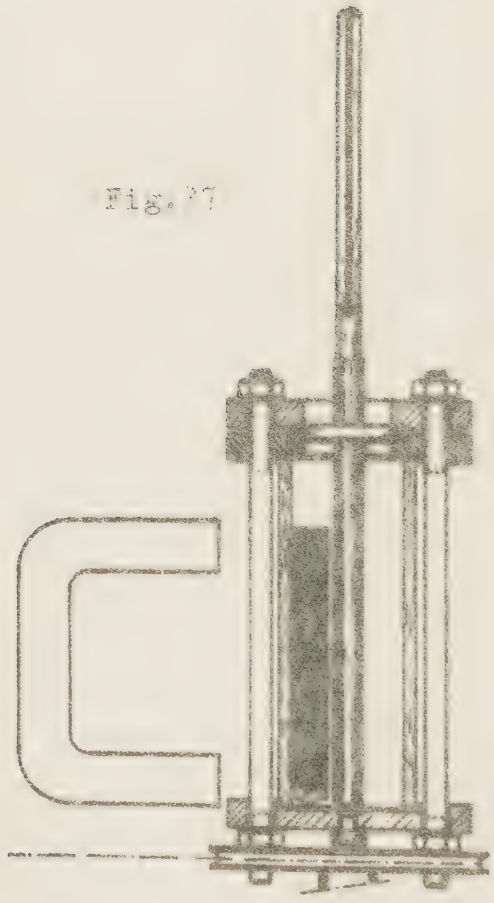


Fig.28

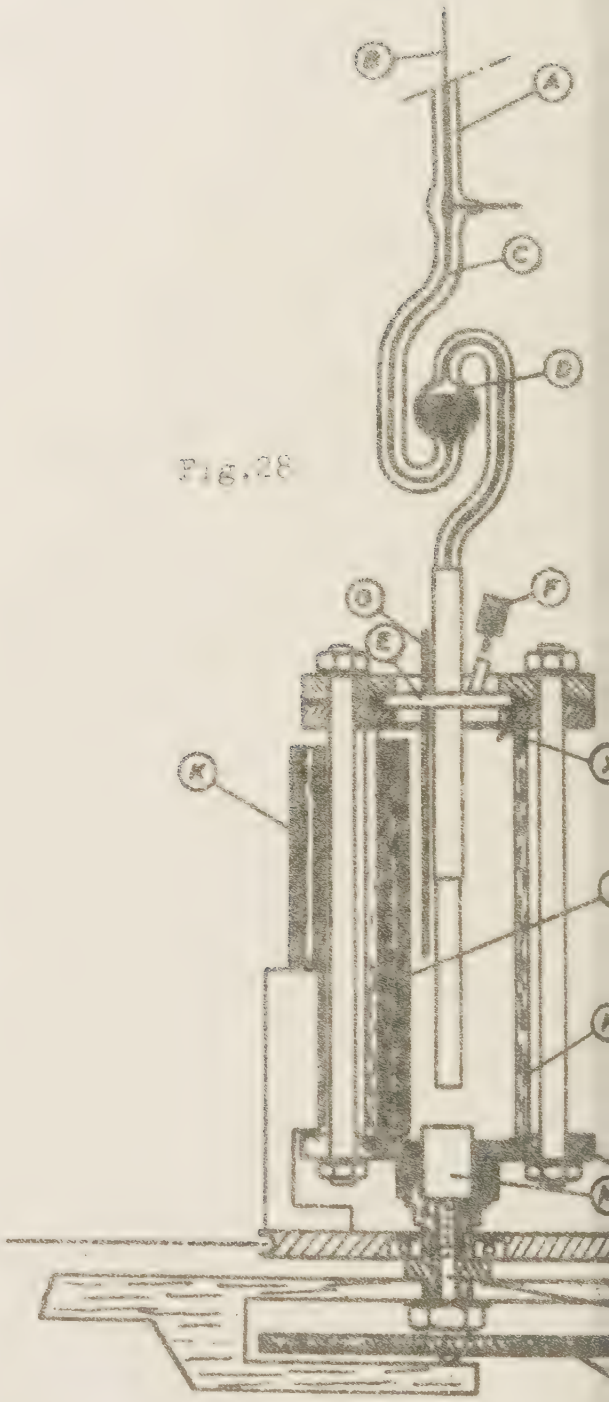


Fig.27 et 28- Anciens dispositifs pour la mesure de la vitesse de polymérisation par contraction.

D.- MISE AU POINT D'UN APPAREIL PERMETTANT LA MESURE DES VITESSES DE POLYMERISATION DE DIENES CONJUGUES EN PRESENCE DE LITHIUM METALLIQUE

I.- Introduction

Les mesures de vitesse de polymérisation par prélèvements sont bien connues et nous ne les décrirons pas ici.

En 1959 ORTLIEB et WOLFF ont proposé un premier appareil permettant la mesure de la vitesse de polymérisation par contraction (figure 27) (45). Un manchon en pyrex, fermé aux deux bouts par des flasques en acier inoxydable, est surmonté d'un capillaire en verre de 1 mm de diamètre. Ce dernier est rempli soit avec le monomère ou sa solution, soit avec du mercure. On suit la contraction au cathétomètre et on étalonne par prélèvements et pesées du polymère formé. Dans le cas où le capillaire contient du mercure, la formation d'amalgame avec le lithium peut modifier les conditions opératoires, donc empêcher la reproductibilité des mesures. Aussi, le dispositif a-t-il été modifié (figure 28) (46). Dans ce nouvel appareil le contact mercure-monomère se fait dans la boule D, ce qui évite la formation d'amalgame avec les métaux alcalins.

Mais ces deux appareils ont présenté deux inconvénients :

- une remontée du liquide dans le capillaire contenant le mercure
- des difficultés quant au remplissage du manchon à travers le capillaire.

Pour y remédier, un nouvel appreil a été mis au point (47).

L.P.C.C.
STRASBOURG

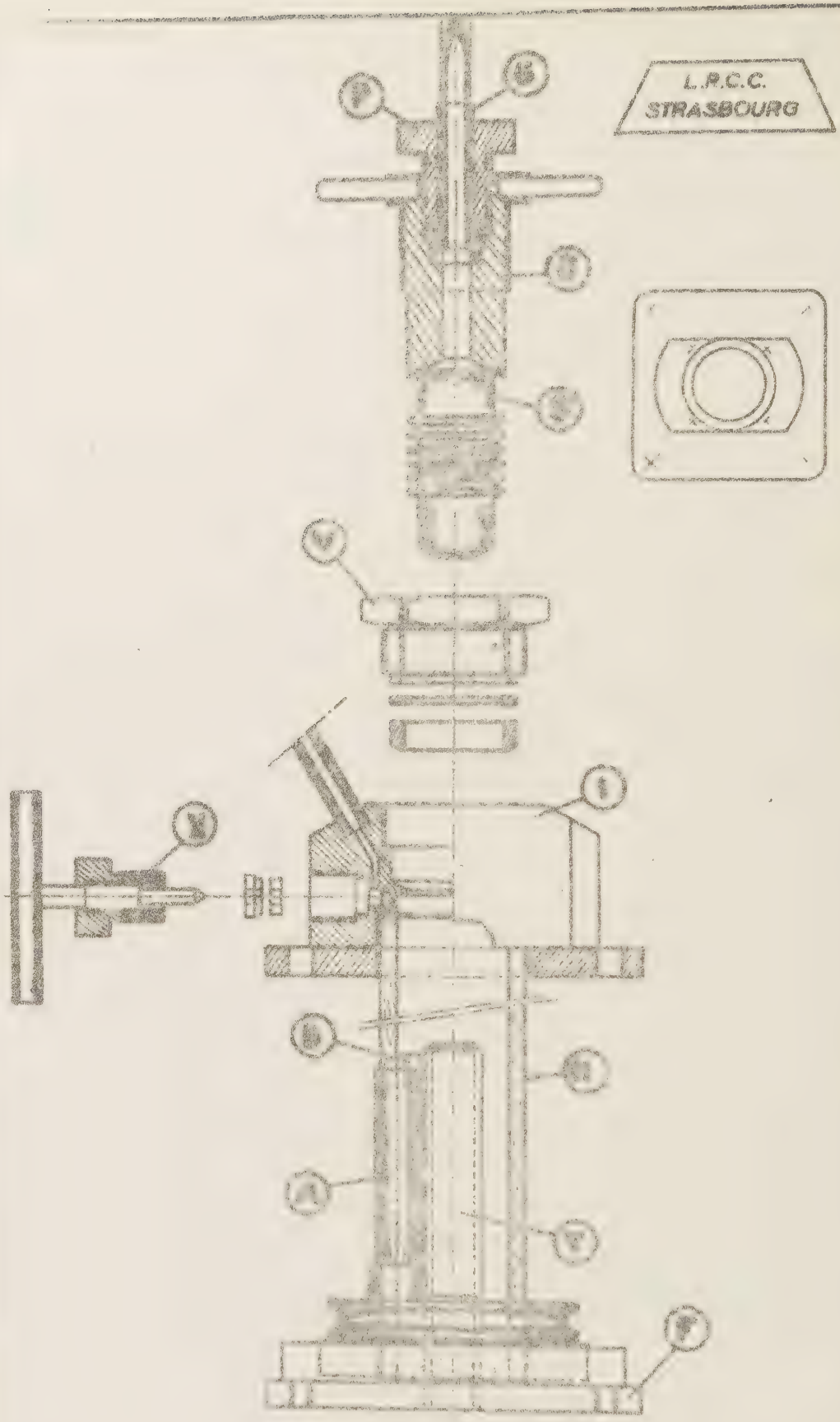


Fig.48- Schéma du nouvel appareil de cinétique

II.- Description de l'appareillage

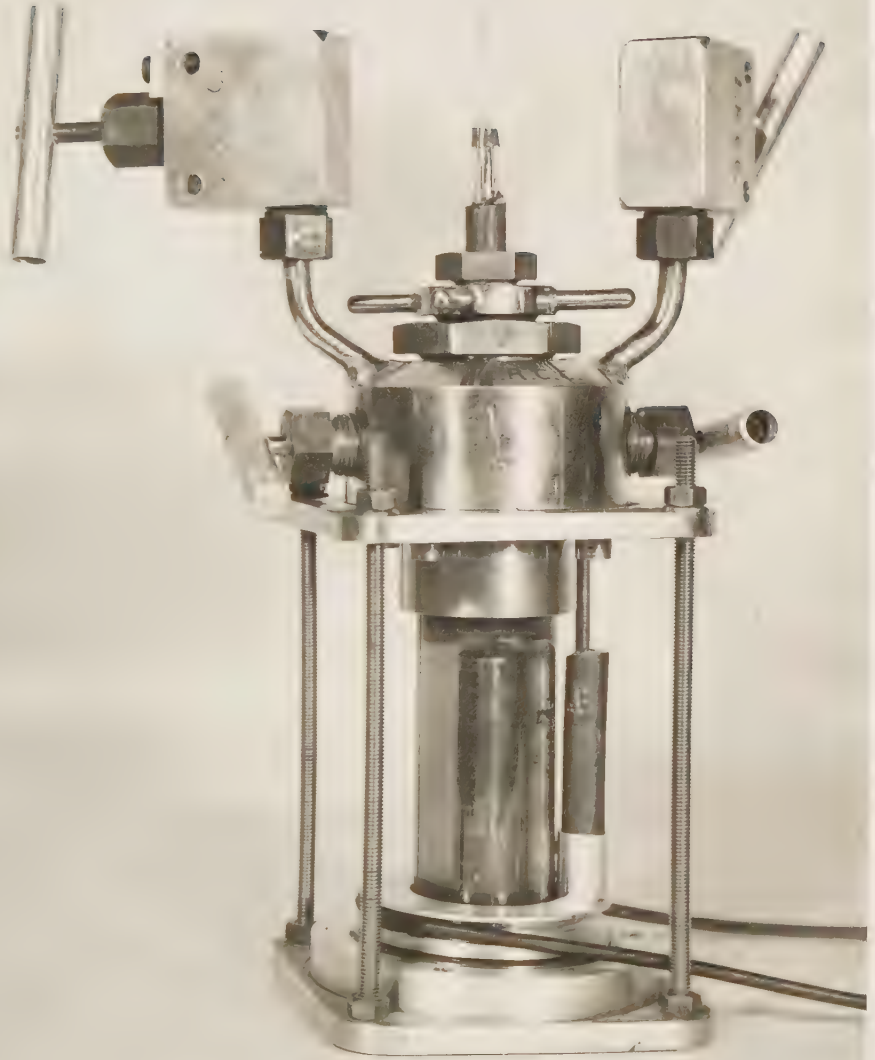
1) Description de l'appareil de cinétique

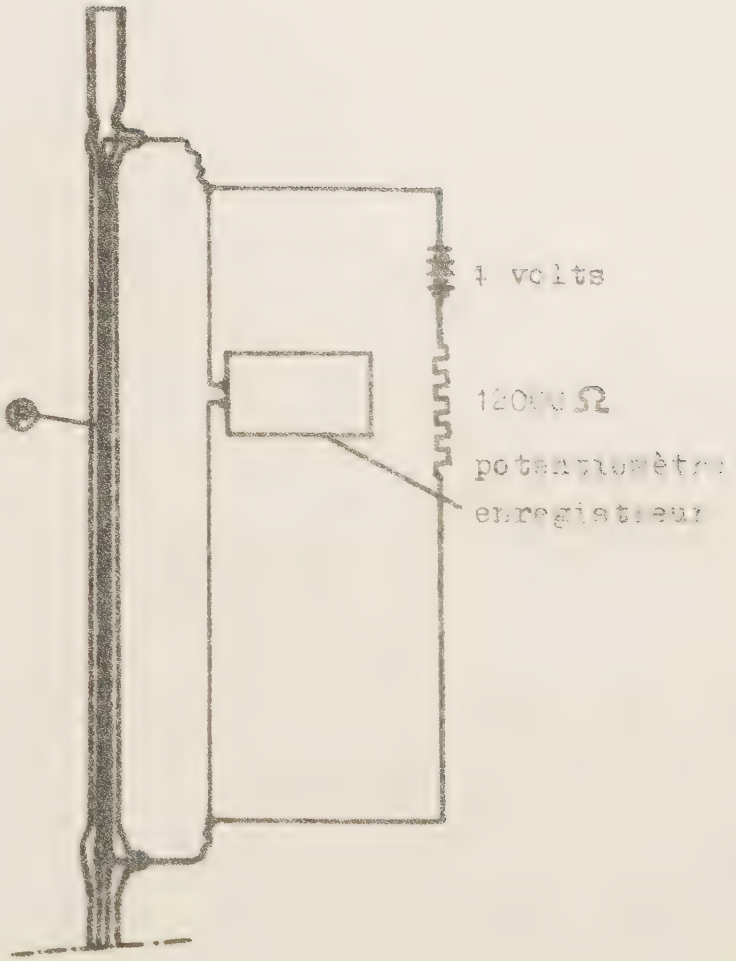
Les figures 29 et 30 montrent les différents détails. Un capillaire dont le diamètre intérieur sera fonction de la concentration en monomère et du taux de conversion désiré, muni à sa base d'une gaine métallique G, est fixé à l'aide d'une vis de pression P sur un système mobile S comprenant un soufflet S', le tout en acier inoxydable. Le soufflet étant rempli de mercure très pur (Mercure pour analyses-Prolabo), le capillaire est fixé définitivement sur le système mobile S. Ce dernier peut être monté ou abaissé dans une vis V servant de presse-étoupe, elle-même fixée dans un bloc I en acier inoxydable comprenant deux vannes X et X'. Ces deux vannes ont été construites de manière à éviter tout volume mort.

Le système mobile sert à ajuster le niveau de la colonne de mercure au début de chaque mesure. Cette mise à zéro s'effectue sans arrêter le laminage.

Le laminage du catalyseur se fait entre la paroi du manchon et le barreau magnétique B. Celui-ci est entraîné par un aimant extérieur A placé entre le manchon M et les tiges permettant le serrage du manchon. La distance entre l'aimant A et le manchon est règlable. Ce système a pour avantage de mieux laminer le lithium d'où une meilleure reproductibilité des mesures.

La plaque en acier inoxydable F qui ferme le fond du manchon M est munie d'un tube creux T, dans lequel circule un liquide à la température choisie; permettant d'une part d'atteindre beaucoup plus rapidement l'équilibre de température, et d'autre part d'évacuer rapidement la chaleur réactionnelle.




4 volts
120 Ω
potentiomètre
enregistreur

La figure 31 représente le montage utilisé pour l'enregistrement des courbes de contraction. Elles sont suivies par une mesure de la résistance d'un fil de platine P tendu à l'intérieur du capillaire. Cette résistance augmente au fur et à mesure qu'une partie plus importante du fil de platine émerge du mercure. Pour faire cette mesure, on détermine la variation de la différence de potentiel aux bornes du conducteur, quand celui-ci est monté dans un circuit électrique alimenté par un accumulateur de 4 volts. La résistance totale du circuit, 12 000 ohms, a été calculée pour que l'intensité du courant puisse être considérée comme constante au cours des mesures, l'augmentation de la résistance du fil de platine étant toujours inférieur au millième de la résistance totale. Un potentiomètre automatique permet d'enregistrer la variation de la différence de potentiel pendant toute la durée de l'expérience.

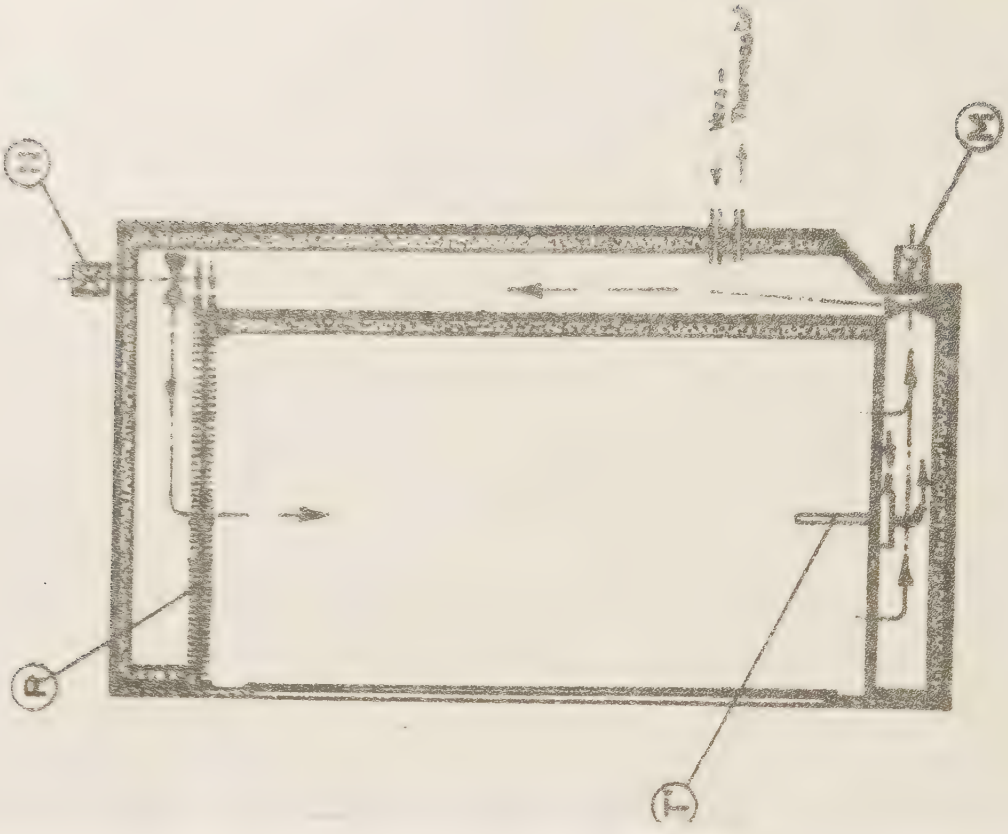
2) Technique de remplissage

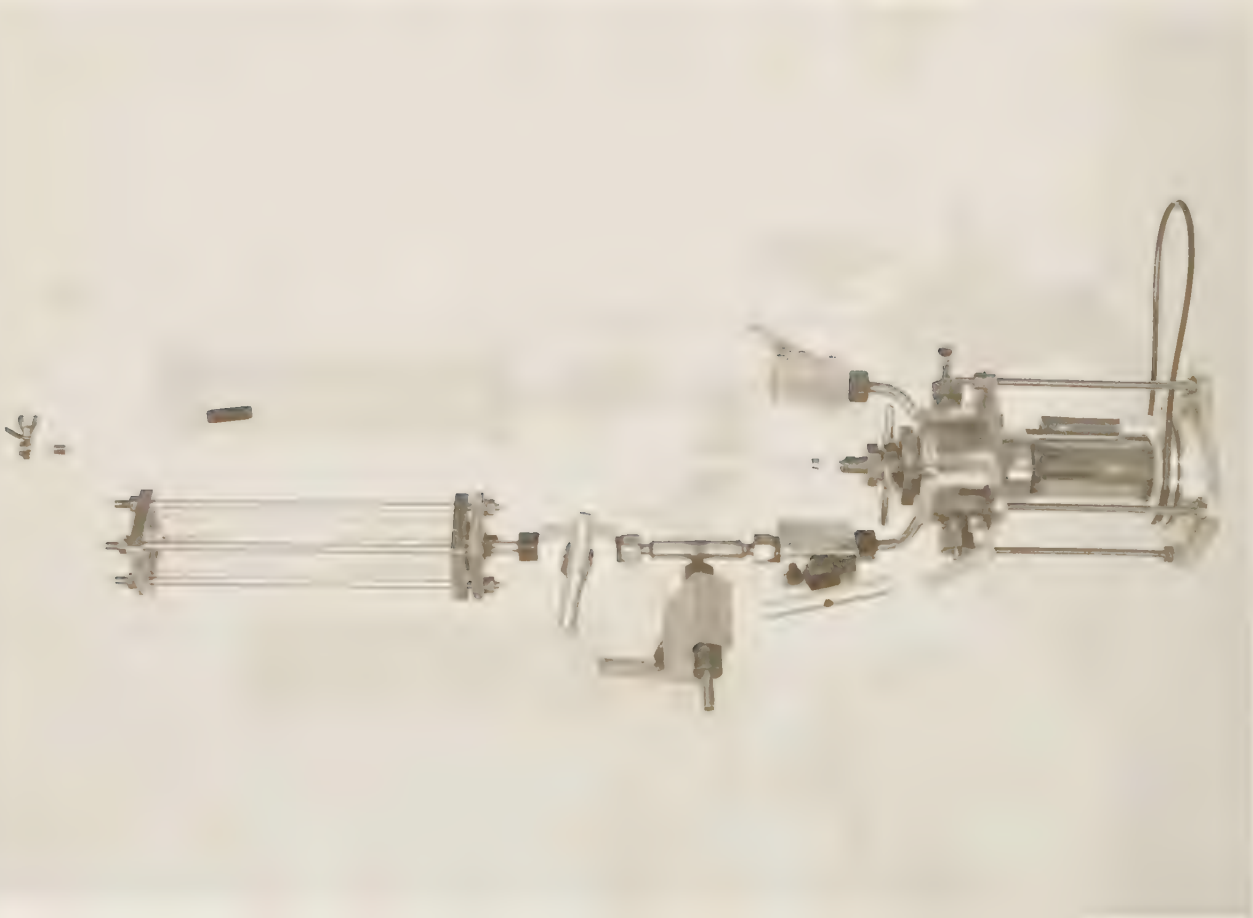
Le catalyseur en émulsion a été préparé et conditionné selon une technique décrite. Ces émulsions se trouvent actuellement dans le commerce.

Le catalyseur sous forme d'émulsion de lithium dans la vaseline est déposé sur la paroi interne du manchon en pyrex et exactement pesé.

On assemble les différentes parties de l'appareil. On tare l'appareil vide et on le raccorde au récipient contenant le monomère en solution dans un hydrocarbure aliphatique ou aromatique par l'intermédiaire d'un T (figure 32). On fait le vide dans le manchon M, puis le liquide est admis à la température ordinaire.

On arrête le transvasement quand on n'observe plus de bulle de gaz dans le manchon. Le récipient est débranché et





on place tout l'appareil dans une étuve à convection forcée. Dès que l'équilibre thermique est atteint, on peut commencer la mesure.

Cet appareil permet aussi d'envisager la mesure des vitesses de polymérisation de monomères en présence de butyllithium ou tout autre catalyseur en émulsion ou en solution, le barreau magnétique servant alors de laminoir ou d'agitateur.

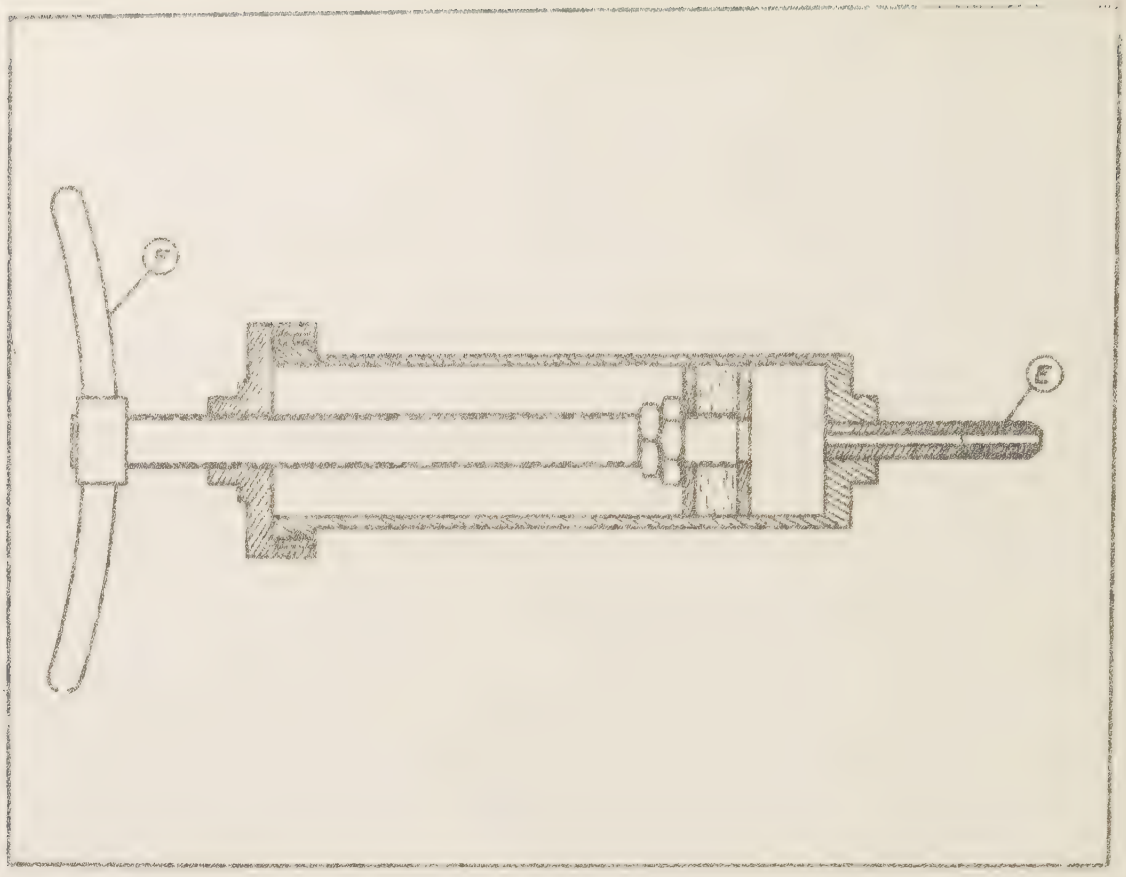
3) Description de l'étuve

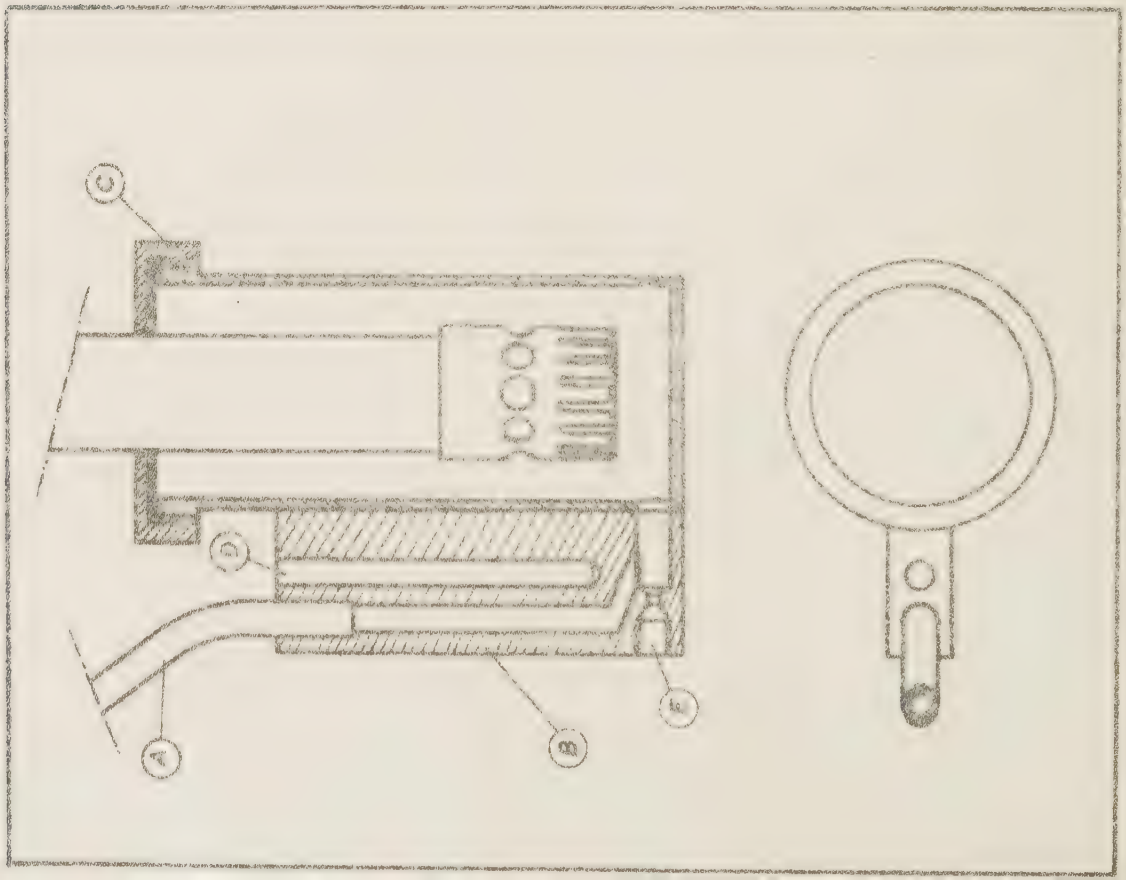
La mise à la température de l'étuve se fait au moyen d'un courant d'air produit par deux turbines M et N passant sur un radiateur en cuivre R à grande surface, dans lequel circule un liquide provenant d'un thermostat dont la température peut varier de -20°C à +50°C. Le radiateur est branché en série avec le tube T' pour les raisons indiquées précédemment (figure 33).

4) Technique de mesure

Tant que le laminage n'entre pas en action, le catalyseur reste enrobé de vaseline et il est peu actif. On peut donc négliger la très faible polymérisation éventuelle durant la période de remplissage et de chauffage.

Le dispositif de mesure électrique étant en place, on ajuste le niveau de mercure à la partie supérieure du capillaire et on met en marche le laminage. La contraction qui accompagne la polymérisation, fait descendre la colonne de mercure et on enregistre la variation de la chute de potentiel correspondante. Arrivé au bout du capillaire, on peut remettre au niveau initial, en tournant le système mobile S.


F
E


C
D
A
B
E

III.- Préparation du catalyseur (48)

Le lithium en émulsion dans la vaseline est préparé dans le récipient représenté par la figure 34.

Par le tube A arrive un courant d'argon, chauffé dans un bloc B, et en D on introduit une thermosonde ou un thermomètre à contact pour la régulation de la température. Les dispositifs de chauffage et de régulation de température ne sont pas représentés. L'agitation est assurée par un turbo-agitateur "Ultra-Turrax" TV 45. On commence par introduire un poids connu de vaseline, que l'on chauffe à 200°C avec un barbotage lent d'argon, l'agitateur tournant au ralenti pendant 20 à 30 minutes. On élimine ainsi l'air et l'humidité contenus dans la vaseline. On fond le lithium dans un récipient séparé, puis on le verse dans la vaseline, en décantant la couche d'oxyde et de nitrure qui surnage. On ferme le couvercle C et on fait tourner l'agitateur à 8 000 t/mn pendant 10 minutes. Par l'orifice E où l'on a vissé la seringue représentée par la figure 35, on aspire l'émulsion terminée en tournant la poignée F. En pénétrant dans la seringue froide, l'émulsion se fige immédiatement. On détermine par dosage la teneur précise en lithium, l'émulsion préparée de cette manière contient des grains de lithium de forme régulière, presque sphérique, et de 5 à 40 microns de diamètre. Sa conservation dans la seringue est parfaite.

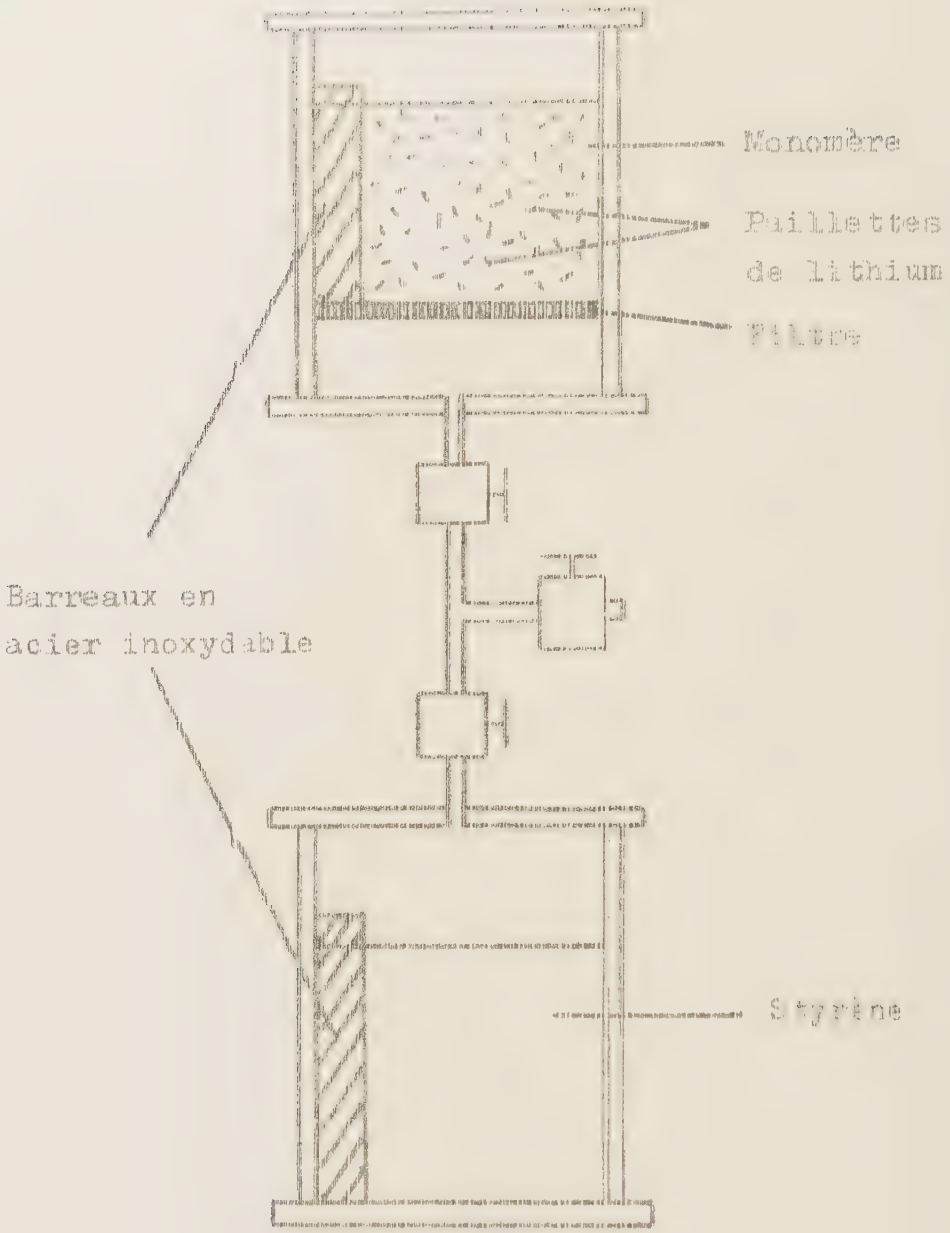


Fig.2 - Montage pour la préparation des copolymères.

E.- NATURE DES ORGANOLITHIEN FORMES

I.- Préparation des copolymères séquencés

Dans un manchon A en pyrex, muni d'un filtre (N° 4) on introduit du pentane, du monomère ($C_{monomère}$ = 0,1 mole.l^{-1}) et une grande quantité d'émulsion de lithium dans la vaseline (environ 5 g de lithium métallique). Le laminage du lithium est assuré par un barreau se trouvant à l'intérieur du manchon (Fig. 36). Après environ 50 heures de laminage à 30°C, la solution devenue légèrement visqueuse est filtrée dans le manchon B. Ce manchon contient le styrène préalablement distillé sur sodium et ayant été prépolymérisé lui aussi sur lithium métallique. Au cours de cette polymérisation du styrène, il apparaît une couleur orangée due à la naissance d'ions styryles.

II.- Oxydation des copolymères

Les chaînes de polydiènes ont été coupées par l'ozone selon une méthode inspirée de celle de BARNARD (51). On dissout 1 g de copolymère et 2 g de sulfure de n-dibutyle dans 60 cm^3 de tétrachlorure de carbone. Dans cette solution maintenue à -17°C, on fait barboter de l'ozone à une concentration de 600 mg/heure. La présence de sulfure de n-dibutyle est nécessaire. Sa réactivité vis-à-vis de l'ozone étant intermédiaire entre celle du polydiène et celle du polystyrène, il empêche la dégradation du polystyrène lorsque tout le polydiène a été oxydé. Pour vérifier cette hypothèse, deux essais de dégradation de chacune des copolymères ont été faite. Dans un premier essai, nous avons fait barboter l'ozone pendant 15 minutes et dans le second pendant 30 minutes.
Aucune variation du poids moléculaire du copolymère dégradé n'a été constatée. Ceci prouve donc bien que toutes les chaînes de polystyrène sont intactes, alors que celles de polydiènes sont toutes oxydées.

F.- PURIFICATION DU POLY(DMBT) ET DU POLYPERYLENE EN VUE DES MESURES DE VISCOSITE, DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE ET D'INFRA-ROUGE

Le polymere, dissous dans le toluène à une concentration d'environ 1 %, passe sur une colonne chromatographique contenant de l'alumine afin d'éliminer les gels et la lithine. La reprécipitation est faite par le méthanol en présence de N-phényl-2 naphtylamine comme antixoydant. Le polymère ainsi obtenu est séché sous vide, à 30°C et à poids constant. Par la suite, il est conservé sous atmosphère inerte d'argon, à -20°C et à l'abri de la lumière.

G.- MESURES VISCOSIMETRIQUES

Pour les déterminations de la viscosité, nous avons utilisé une méthode dérivant de celle d'UBBELHODE (76) qui consiste à mesurer le temps d'écoulement d'une solution macromoléculaire à travers un capillaire calibré. Ce temps d'écoulement est proportionnel à la viscosité absolue du liquide.

Le viscosimètre utilisé est un appareil du type d'UBBELHODE, modifié par VALLET (77). On applique la pression motrice alternativement des deux côtés d'un tube en U à section calibrée. Ceci présente l'avantage d'annuler par compensation les corrections de pression hydrostatique et de tension superficielle. La pression motrice est assurée par une colonne d'eau de hauteur constante.

Le viscosimètre est placé dans un thermostat, la régulation de la température s'effectue à 0,1°C près.

On mesure 3 à 4 fois la durée d'écoulement de la solution à travers le capillaire dans chaque sens. A partir de la durée d'écoulement moyenne de la solution et du solvant, on détermine $\eta_{réd}$ pour une série de quatre solutions de concentra-

tions différentes (C, C/2, C/4, C/8) et on l'extrapole graphiquement à concentration nulle pour obtenir la valeur de $[\eta]$. Les concentrations utilisées sont de l'ordre de 1 % pour la solution la plus concentrée.

H.- OBTENTION DES SPECTRES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre VARIAN à 60 mégacycles, à la température de 25°C. Les solutions de polymères ont été préparées en dissolvant environ 1 % en poids de l'échantillon dans le tétrachlorure de carbone.

Le pic de référence a été donné par le tétraméthylsilane. Les courbes intégrales ont été obtenues par l'intégrateur VARIAN.

I.- OBTENTION DES SPECTRES INFRA-ROUGES

Toutes les mesures ont été faites sur un spectromètre PERKIN-ELMER 125 à réseaux. Les polymères étaient étudiés en solution dans CCl_4 à des concentrations voisines de 0,3 % en utilisant des cellules de 5 mm d'épaisseur à fenêtres de KBr et un expanseur d'échelle de fréquences.

RESUME ET CONCLUSIONS

Le DMBD et le pipérylène ont été préparés et purifiés selon des méthodes connues. L'étude de leur polymérisation par le lithium métallique nous a conduit à envisager successivement :

- La nature des organolithiens formés

- La mise au point d'un appareil, entièrement automatique, de mesure des vitesses de polymérisation des dienes conjugués.

- La mesure des vitesses de polymérisation.

- L'énergie d'activation de la réaction de polymérisation du DMBD.

- La détermination des poids moléculaires des polymères obtenus.

- La détermination de la structure des polymères au moyen de la résonance magnétique nucléaire.

- L'étude de la variation de cette structure en fonction de la concentration initiale en monomère et en lithium métallique, de la nature du métal alcalin et du solvant.

- La détermination de la structure du poly(DMBD) par spectrographie infra-rouge.

Dans la polymérisation, en milieu non polaire, du DMBD et du pipérylène par le lithium métallique la formation d'organolithiens difonctionnels intermédiaires a été démontré par une étude de copolymères séquencés.

En effet, si l'organolithien obtenu par action du lithium sur le monomère est difonctionnel, la chaîne de polydiène qu'il initie, possède deux extrémités actives et peut donc conduire, en absence de monomère et en présence de styrène, à un copolymère constitué par une séquence de polydiène placée entre deux séquences théoriquement identiques de polystyrène.

Si au contraire, cet organolithien est monofonctionnel, le copolymère susceptible d'être obtenu ne doit comporter qu'une séquence de polystyrène accolée à une séquence de polydiène. La distinction entre ces deux types de copolymères séquencés peut être faite en coupant la chaîne de polydiène par une oxydation ménagée, qui ne dégrade pas le polystyrène, la masse moléculaire du polystyrène du copolymère à deux séquences reste inchangée tandis que celle du copolymère à trois séquences est divisée par deux.

Les paliers observés, au cours de l'étude des vitesses de polymérisation, à concentration initiale en monomère constante, et en élevant la concentration en catalyseur, peuvent s'expliquer par la présence de complexes inactifs des organolithiens. Seuls les centres actifs, c'est-à-dire les extrémités organométalliques non engagées dans les complexes d'association, interviendraient dans l'étape de propagation.

Une étude théorique de la cinétique de polymérisation nous a permis de déterminer le nombre "m" d'extrémités organométalliques engagées dans un même complexe d'association. Dans le cas d'assez fortes concentrations en lithium, "m" serait de l'ordre de 9 pour l'isoprène, 4 pour le DMBD et 16 pour le pipérylène.

La détermination des poids moléculaires des polydiènes par diffusion de la lumière a toujours été un problème extrêmement délicat, en raison de la formation de microgels. Aussi nous sommes-nous adressés à la détermination des viscosités intrin-

sèques de solutions de polymères dans le benzène. Nous avons ainsi pu montrer que la masse moléculaire des polydiènes obtenus est inversement proportionnelle au degré de conversion.

Ce résultat nous a permis de conclure à l'absence presque complète de réactions limitant la croissance des chaînes.

Une détermination complète de la structure du poly(DMBD) a été effectuée au moyen de la résonance magnétique nucléaire et de la spectrographie infra-rouge.

Le lithium métallique initie la polymérisation du DMBD, en milieu non polaire, pour donner un poly(DMBD) 1,4-trans. Cette stéréospecificité décroît lorsque la concentration en monomère augmente, et pour des concentrations supérieures à 3 moles.l^{-1}, la structure tend à se stabiliser aux valeurs suivantes :

38 % 1,2 26 % 1,4-cis et 37 % 1,4-trans.

Le lithium est moins électropositif que les autres métaux alcalins et la liaison C-Li a un certain caractère de liaison covalente. C'est ce caractère particulire de la liaison C-Li qui est probablement responsable de la polymérisation stéréospécifique du DMBD.

Aucune hypothèse satisfaisante n'a été trouvée pour expliquer la variation de structure lorsqu'on fait intervenir une concentration en monomère plus élevée.

En solution non polaire, la nature du métal alcalin a une influence très importante sur la structure du poly(DMBD). Le sodium et les autres métaux alcalins forment une liaison métal-carbone à caractère ionique plus élevé que la liaison C-Li. L'on observe alors la formation de 1,4-cis et de 1,2.

Dans un solvant polaire, le lithium agit d'une manière proche du cas limite de comportement anionique et donne du poly(DMBD) de structure proche de celle obtenue avec le sodium et le potassium.

En ce qui concerne le polypipérylène, il est beaucoup plus difficile de conclure, car nous ne connaissons que les pourcentages globaux de 1,4(cis+trans) et de 1,2 (cis+trans). Cependant toutes les polymérisations effectuées, en milieu non polaire, en présence de lithium métallique, sont caractérisées par l'absence d'addition 3,4 les pourcentages de 1,4 total et de 1,2 total sont de l'ordre respectivement de 80 % et de 20 %.

En présence de sodium, il y a diminution de l'addition 1,4 et augmentation de l'addition 1,2. L'addition en 3,4 apparaît en présence de potassium.

-=-=-=-=-=-=-=-=-

BIBLIOGRAPHIE

1) F.E. MATTHEWS et E.H. STRANGE - Brit.: 24790, 1910

2) C.D. HARRIES, U.S. : 1058.056, 1913

3) T. MIDGLEY - The Chemistry and Technology of Rubber Rheinhold 1937, 677-704

4) GOODRICH-GULF Chemicals, Inc. - Chem. Eng.News, 1954, 32, 4913

5) F.C. FOSTER et J.L. BINDER - Advances in chemistry, N° 19, American Chemical Society Washington, 1957, p.27

6) I.M. KOLTHOFF, T.S. LEE et M.A. MAIRS - J. Polymer, Sci., 1947, 2, 220-229

7) I.D. D'ATANNI - Ind. Eng. Chem. 1948, 40, 253-256

8) A. SAFFER et B.L. JOHNSON - Ind. Eng. Chem., 1948, 40, 538-541

9) R.S. STEARNS et L.E. FORMAN - J. Polymer Sci., 1959,41,381-397

10) A.W. MEYER, R.R. HAMPTON et J.A. DAVISON - J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 2294

11) H.L. HSIEH - Univ. Microfilm L.C. Card., N° Mic 58, 7850

12) M. HATANO - Kagaku, Kyoto, 1959, 14, 646-651

13) G. ALLIGER, J.M. WILLIS, W.A. SMITH et J.J. ALLEN - Rubber World 1956, 134, 549

14) A.V. TOBOLSKY et C.F. ROGERS - J. Polymer Sci., 1959, 40, 73-89

15) Y.B. PIOTROVSKY - All Union Synthetic Rubber Research Institute

16) K. ZIEGLER - Ann. Chim. 1934, 511, 71

17) F. PATAT et H.J. SINN - Angew. Chem. 1958, 70, 496

18) J. MINOUX, B. FRANCOIS et C. SADRON - Makromol. Chem. 1961, 44, 519-536

19) J. MINOUX et J. MARCHAL - C.R. Acad. Sci., 1960, 250, 3650

20) V. SINN et MINOUX - C.R. Acad. Sci. 1960, 251, 2020-2022

21) C.D. HARRIES - Ann. Chem. 1911, 383, 221

22) C.D. HARRIES - Ann. Chem. 1913, 395, 253

23) G.V. RAKOVA, A.A. KOROTKOV et TSZUNCHAN-LI - Dokld. Akad. Nauk. S.S.S.R., 1959, 126, 582-585

24) A.F. SPASSKOVA et CHIA-PAI CH'IU - Zh. Prikl. Khim. 1962, 35, 2786-90

25) A.I. YAKUBCHIK et V.K. SMIRNOVA - Zh. Prikl. Khim. 1962, 35, 159-164

26) A.I. YAKUBSCHIK, V.K. SMIRNOVA et V.M. ZAVALEI - Zh. Prikl. Khim. 1962, 35, 405-408

27) Org. Synt. Coll. vol. II, 459-62
Org. Synt. Coll. Vol. III, 312

28) H. STAUDINGER et B. RITZENHALTER - Ber. 1935, 68, 469

29) Org. Synt. Coll. Vol. III, 499

30) W.B. LLEWELLYN - J. Colloid Sci. 1944, 19, 9-10

31) D.V. TISCHENKO,- J. Gen. Chem. 1947, 17, 460-70

32) A.M. BERKENHEIM et T.F. DANKOVA - Zh. Obshch. Khim. 9, 927-930

33) A.V. GROSSE, J.C. MORRELL et J.M. MAVITY - Ind. Eng. Chem. 1940, 32, 311

34) V.I. KORMAREWSKI et J.T. STRINGER - J. Amer. Chem. Soc. 1941, 63, 922

35) E.H. FARMER et F.L. WARREN - J. Chem. Soc. 1931, 3230

36) L.E. SCHNIEPP et H.H. GELLER - J. Amer. Chem. Soc. 1945, 67,55

37) E. BEATI et G. MATTEI - Ann. Chim. Applic. 1940, 30, 21-8

38) R.L. FRANK, R.D. EMMICK et S.J. JOHNSON - J. Amer. Chem. Soc. 1947, 69, 2313-2317

39) H. ADKINS et R. CONNOR - J. Amer. Chem. Soc. 1931, 1091

40) J.F. BUSSERT, K.W. GREENLEE, J.M. DERFER et C.E. BOORD - J. Amer. Chem. Soc. 1956, 78, 6076-9

41) Brevet d'invention Gr. 14-Cl 1 N° 942.088
Demandé le 30 Juillet 1942 à Paris
Procédé de fabrication d'oléfines et de di-oléfines par catalyse deshydratante (Invention: Henri-Martin GUINOT et André VALLET)
Société Anonyme dite : Les Usines de Melle, résidant en France (Deux-Sèvres)

42) D. CRAIG - J. Amer. Chem. Soc. 1943, 65, 1006-1013

43) M. FICHTER - Pharm. Acta Helv. 1938, 13, 123

44) W.E. EGGERSGLUSS - "Organsche Peroxyde", Weinheim 1951

45) C. ORTLIEB et Th. WOLFF - Revue Générale du Caoutchouc 1959, 36, 1863-68

46) C. ORTLIEB, Th. WOLFF, J. MARCHAL et A. HINSCHBERGER - Revue Générale du Caoutchouc, 1960, 37, 825-8

47) F. SCHUE, A. HINSCHBERGER et A. MARCHAL - Revue Générale du Caoutchouc, 1962, 39, 572

48) C. ORTLIEB - Revue Générale du Caoutchouc, 1959, 36, 1178-1180

49) J. MINOUX et M. LENG - C.R. Acad. Sci. 1961, 252, 277-279

50) J. SEBBAN-DANON - J. Chim. Phys. 1961, 58, 252-253

51) D. BARNARD - J. Polymer Sci. 1956, 22, 213

52) W. BUSHUK et H. BENOIT - Canad. J. Chem. 1958, 36, 1616

53) K.F. O'DRISCOLL, R.J. BOUDREAU et A.V. TOBOLSKY - J. Polymer Sci. 1958, 31, 115

54) K.F. O'DRISCOLL et A.V. TOBOLSKY - J. Polymer Sci. 1958, 31,123

55) M. SZWARC - Makromol. Chem. 1960, 35, 3650

56) F. SCHUE - Bull. Soc. Chim. 1963, 5, 973-974

57) R.L. FRANK, J.R. BLEGEN, G.E. INSHEEP et P.V. SMITH - Ind. Eng. Chem. 1947, 39, 887-893

58) J. MINOUX - Thèse C.R.M. Strasbourg - 1962

59) RIBEYROLLES - Thèse - C.R.M. Strasbourg - 1960

60) F. SCHUE et J.P. DOLE-ROBBE - Bull. Soc. Chim. 1963, 5, 975-977

61) HUNG-YU-CHEN - Anal. Chem. 1962, 34, 1134-1136

62) HUNG-YU-CHEN - Anal. Chem. 1962, 34, 1793-1795

63) J.L. BINDER - Rubber Chem. Technol. 1962, 1, 57-75

64) TEH FU'YEN - J. Polymer Sci. 1959, 38, 272 et 1959, 35, 533

65) J.L. BINDER - Rubber Chem. Technol. 1962, 1, 57

66) I. KOSSLER et VODHENAL - J. Polymer Sci. B. 1963, 1, 415

67) J.L. BINDER - J. Polymer Sci. 1963, 1, 37

68) F. CIAMPELLI, D. MORERO et M. CAMBINI - Makromol. Chem. 1963, 61, 250

69) C. WIPPLER et G. SCHEIBLING - J. Chimie-Physique,1954, 51, 201

70) N.H. ZIMM - J. Chem. Phys. 1948, 16, 1099

71) F. SCHUE, C. ORTLIEB, A. MAILLARD et A. DELUZARCHE - Bull. Soc. Chim. 1965, 9 82

72) F. SCHUE, C. ORTLIEB, M. BRINI, A. MAILLARD et A. DELUZARCHE - J. Polymer Sci. Part C, 1963, 4, 259-265

73) F. SCHUE et G. FRIEDMANN - Bull. Soc. Chim. 1965, 632

74) F. SCHUE - Bull. Soc. Chim. 1965, 980

75) F. ASSIOMA, J. MARCHAL et F. SCHUE - C.R. Acad. Sc. Paris 1965, 261, 1315-18

76) L. UBBELHODE - Handbuch der Chemie und Technologie der Öle, 1908, 1, 340

77) G. VALLET - Thèse - Strasbourg 1952

78) V.N. NIKITIN et T.V. YAKOVLEVA - Zhur. Fiz. Khim. 1954, 28, 696

79) R.S. STEARNS et L.E. FORMAN - Chem. Eng. News, 1958, 36, 52

80) E.H. FARMER et F.L. WARREN - J. Chem. Soc. 1933, 1303

81) G. FRIEDMANN - Thèse, Strasbourg 1967

82) K. ZIEGLER, F. DERSCH et H. WOOLTHAN - Ann. Chem. 1934, 511,1344

83) K. ZIEGLER et L. JAKOB - Ann. Chem. 1934, 511, 45-63

84) K. ZIEGLER, H. WOOLTHAN et A. WENZ - Ann. Chem. 1934, 511,64-88

85) K. ZIEGLER, H. GRIMM et R. WILLER - Ann. Chem. 1939, 542,90-112

86) B. FRANÇOIS - Thèse, Strasbourg 1964

87) G. FRIEDMANN - Bull. Soc. Chim. 1966, 1929.

-=-=-=-=-=-=-=-=-=-

TABLE DES MATIERES

Pages

PARTIE THEORIQUE

INTRODUCTION - HISTORIQUE 1

PREMIERE PARTIE - POLYMERISATION DU DMBD ET DU PIPERYLENE PAR LE LITHIUM METALLIQUE EN MILIEU NON POLAIRE 4

A- Introduction 4

B- Nature des organolithiens formés 5

I- Masse moléculaire du polymère B dans un mélange de copolymères B_1 AB_2 et AB_3 6

II- Préparation et détermination de la composition des copolymaires séquencés 8

III- Oxydation des copolymères 9

IV- Détermination des poids moléculaires du polystyrène par diffusion de la lumière, avant et après dégradation par l'ozone .. 9

V- Interprétation des résultats 10

C- Cinétique de polymérisation 12

I- Etude de la vitesse de polymérisation en fonction de la concentration en lithium métallique 12

1. Etude de la concentration en centres actifs 13

2. Etude des vitesses maxima de polymérisation 14

II- Etude de la vitesse de polymérisation en fonction de la concentration en monomère 18

III- Etude de la vitesse de polymérisation en fonction de la température 21

IV- Etude théorique 23

D- Détermination des énergies d'activation de la réaction de polymérisation du DMBD 28

I- Détermination de l'énergie d'activation globale ($\Delta Q_i + \Delta Q_p$) 28

II- Détermination de l'énergie d'activation de la réaction de propagation 29

E- Détermination des poids moléculaires des polymères obtenus 32

DEUXIEME PARTIE - DETERMINATION DE LA STRUCTURE DES POLYMERES OBTENUS AU MOYEN DE LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE ET DE LA SPECTROGRAPHIE INFRA-ROUGE .. 35

A- Introduction 35

B- Possibilités de polyaddition des diènes 35

I- Isoprène 36

II- DMBD 37

III- Pipérylène 38

C- Méthodes d'analyse 39

I- Interprétation des spectres de résonance magnétique nucléaire 39

1) Polyisoprène 39

2) Poly(DMBD) 40

3) Polypipérylène 40

II- Détermination de la structure des polyisoprènes au moyen de la spectrographie infra-rouge 43

D- Influence des concentrations initiales du monomère et du catalyseur 46

I- Introduction 46

II- DMBD 47

1) Stéréospécificité du lithium métallique vis-à-vis du DMBD 47

2) Variation de la structure en fonction de la concentration initiale en monomère 49

III- Pipérylène 49

E- Influence de la nature du métal alcalin et du solvant 52

I- Influence de la nature du métal alcalin .. 52

II- Influence de la nature du solvant 52

F- Détermination de la microstructure du poly(DMBD) par spectrographie infra-rouge ... 55

PARTIE EXPERIMENTALE

A- INTRODUCTION 61

B- Préparation et purification du DMBD et du pipérylène 61

I- DMBD 61

1) Préparation du DMBD

2) Purification du DMBD

a) Préparation et purification de la sulfone

b) Régénération du DMBD

II- Pipérylène 65

1) Purification du méthyltétrahydrofuranne

2) Préparation du catalyseur

3) Obtention du pipérylène et purification

4) Détermination des pourcentages de cis et trans-pipérylènes

C- Purification des solvants 67

D- Mise au point d'un appareil permettant la mesure des vitesses de polymérisation de diènes conjugués en présence de lithium métallique 68

I- Introduction 68

II- Description de l'appareillage 69

1) Description de l'appareil de cinétique
2) Technique de remplissage
3) Description de l'étuve
4) Technique de mesure

III- Préparation du catalyseur 72

E.- Nature des organolithiens formés 73

I- Préparation des copolymères séquencés

II- Oxydation des copolymères

F.- Purification des polymères en vue des mesures de viscosité, de résonance magnétique nucléaire et d'infra-rouge 74

G.- Mesures viscosimétriques 74

H.- Obtention des spectres de résonance magnétique nucléaire 75

I.- Obtention des spectres infra-rouge 75

RESUME ET CONCLUSIONS 76

BIBLIOGRAPHIE 80